CONSEIL PERMANENT INTERNATIONAL POUR
L'EXPLORATION DE LA MER
CHARLOTTENLUND SLOT. — DANEMARK

RAPPORTS
ET
PROCÈS-VERBAUX DES RÉUNIONS

VOLUME CIII

CRITICAL REVIEW OF THE METHODS USED FOR DETERMINING NUTRIENT SALTS AND RELATED CONSTITUENTS IN SALT WATER

BY

H. WATTENBERG

EN COMMISSION CHEZ
ANDR. FRED. HØST & FILS
COPENHAGUE

Prix: Kr. 2.00.

Mai 1937.

COPENHAGUE — IMPRIMERIE BIANCO LUNO A/S

1.

Methoden zur Bestimmung von Phosphat, Silikat, Nitrit, Nitrat und Ammoniak im Seewasser.

Auf Grund des Berichtes einer Kommission, bestehend aus den Herren K. Buch, L. H. N. Cooper, K. Kalle und H. Wattenberg, zusammengestellt von

H. Wattenberg.

Einleitung.

der Jahresversammlung der Internationalen eeresforschung 1935 wurde vom hydrogra- en Ausschuss und Plankton Ausschuss der h geäussert, die Methoden zur Bestimmung anktonnährstoffe und ähnlicher Verbindungen licher Weise zu standardisieren wie seinerzeit stimmung des Chlorgehaltes des Seewassers. ese Frage zu prüfen wurde eine Kommission tzt, die aus den Herren Prof. K. Buch (Åbo), OPER (Plymouth), Dr. Kalle (Hamburg) und ATTENBERG (Kiel) (Vors.) bestand. Ebenso wie r Festlegung der chemischen Nomenklatur es von grosser Wichtigkeit zu sein, auch die ten der amerikanischen Forscher zu hören. wurden Prof. Thompson (Seattle) und Prof. TRAW (Woods Hole) gebeten, an dem Meinungs- sch teilzunehmen. Auch an dieser Stelle sei beiden Herren für das grosse Interesse an rbeiten der Kommission gedankt.

der Jahresversammlung der Internationalen forschung 1936 wurde dann vom Vorsitzenden ommission ein Bericht vorgelegt, in dem die nisse des schriftlichen Meinungsaustausches der ission zusammengefasst waren. Das wichtigte nis dieses Berichtes und der anschliessenden ache im hydrographischen und Plankton uss kann man dahin zusammenfassen, dass bereinstimmender Ansicht Standardvorschriften strengen Form, wie sie für die Bestimmung des haltes (Chlorgehaltes) gegeben werden, nicht tellt werden können. Es wurde besonders , dass es in der Natur der in Frage kommenden schen Reaktion liegt, dass man nicht mechanisch einer allgemein gültigen Vorschrift arbeiten

Grund der Aussprache wurde dann der Vor- le der Nährstoff-Kommission gebeten, einen rlichen kritischen Bericht über den gegen- en Stand der Nährstoff-Methodik auszu- n, wobei besonders auf die Schwierigkeiten z. Z. noch bestehenden Unklarheiten hinge- werden sollte, um jedem Beobachter die hkeit zu geben, sich über die Verfahren, die ja erstreut veröffentlicht sind, und ihre Leistungs- eit einen Überblick zu verschaffen.

Wenn nun auch keine "Standardvorschriften" zur Bestimmung der Minimumstoffe aufgestellt werden können, so ist es doch möglich, wenigstens für einige dieser Stoffe Vorschriften zu geben, die für reines (ozeanisches) Seewasser uneingeschränkt gültig sind. Dies gilt für die Bestimmung von Phosphat, Silikat und Nitrit. Soweit bei diesen Methoden in besonderen Fällen, speziell in küstennahen Gewässern, Komplikationen auftreten können, so kann man durch eine kritische Zusammenstellung der Ansichten der verschiedenen Autoren über die zu erwartenden Schwierigkeiten und ihre Beseitigung dem Benutzer helfen, sich ein eigenes Urteil zu bilden. Bei denjenigen Stoffen, bei denen auch in reinem Seewasser ein in allen Fällen sicheres Arbeiten nicht garantiert erscheint, und wo infolgedessen meist mehrere Verfahren empfohlen werden, sollen diese Verfahren und die mit ihnen bisher erzielten Erfolge einander gegenübergestellt und so zugleich zu einer weiteren Prüfung dieser Methoden angeregt werden.

Die Einteilung des Stoffes ergibt sich aus dem Vorstehendem von selbst. Es werden zunächst die Bestimmung von Phosphat, Silikat und Nitrit behandelt, wobei zunächst jeweils die allgemeine Vorschrift möglichst knapp gegeben wird und sodann unter "Anmerkungen" alles angeführt wird, was für den Beobachter wissenswert ist. Es soll dadurch vermieden werden, dass auch bei diesen verhältnismässig sicheren Methoden einfach nach Rezept gearbeitet wird. Nur wer sich auf diese Weise und durch längere eigene Erfahrung eingearbeitet hat, bekommt das für diese diffizilen Methoden unbedingt nötige Gefühl, ob und inwieweit er sich auf seine Ergebnisse verlassen kann.

Im zweiten Abschnitt werden die Verfahren zur Bestimmung von Nitrat und Ammoniak wiedergegeben, wobei ausdrücklich auf Normalvorschriften verzichtet wird. Bei diesen Bestimmungen werden erhöhte Anforderungen an die Geschicklichkeit und an das Verantwortungsgefühl der Untersucher gestellt. Es war zunächst geplant, auch die Methoden zur Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors und Stickstoffs in die Übersicht aufzunehmen. Bei Durcharbeitung des bisher vorliegenden Materials stellte sich jedoch heraus, dass die vielen auf diesem Gebiet veröffentlichten Verfahren noch soviel Widersprüche untereinander

aufweisen, dass auf eine Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet wurde.

Einleitend wird eine kurze Übersicht über die gebräuchlichsten Verfahren zur Messung der Farbintensität gegeben werden, da ja weitaus die meisten der Methoden zur Bestimmung der Minimumstoffe auf dem Prinzip der Erzeugung einer für den betreffenden Stoff charakteristischen Färbung beruhen. Welches Messverfahren im einzelnen Falle angewandt wird, ist z. T. durch die Reaktion selbst bestimmt, z. T. eine Sache der Gewöhnung und vor allem der Kosten.

Bemerkungen zur kolorimetrischen Technik.

Zur Bestimmung der in sehr grosser Verdünnung im Seewasser vorkommenden Stoffe, zu denen auch die hier behandelten sog. Minimumstoffe gehören, eignen sich im allgemeinen nur kolorimetrische Verfahren. Eine kolorimetrische Bestimmung beruht auf der Messung einer gefärbten Verbindung, die der gesuchte Stoff bei Zusatz bestimmter Reagenzien erzeugt. An eine zur kolorimetrischen Bestimmung brauchbare Reaktion sind folgende Anforderungen zu stellen:

a) Die Reaktion muss empfindlich genug sein, d. h. sie muss bis herab zu den niedrigsten zu erfassenden Konzentrationen eine messbare Färbung erzeugen.

b) Die Konzentrationsschwankungen des gesuchten Stoffes in der Natur müssen die Fehlerbreite der kolorimetrischen Bestimmung übertreffen. Als Fehlerbreite kann man etwa 2—20 % ansetzen, je nach der absoluten Konzentration.

c) Die durch die Reaktion erzeugte Farbe muss in gesetzmässiger Weise von der Konzentration des gesuchten Stoffes abhängig sein. Das Gesetz braucht keine lineare Funktion (Beer'sches Gesetz) zu sein.

d) Die erzeugte Farbe muss innerhalb eines gewissen Bereichs unabhängig von der Konzentration der zugesetzten Reagenzien sein.

e) Die Reaktion muss typisch für den gesuchten Stoff sein. Praktisch bedeutet das, dass andere Stoffe, die die gleiche Reaktion geben, nicht in solcher Konzentration vorkommen dürfen, dass die von ihnen erzeugte Farbe die Fehlerbreite der kolorimetrischen Bestimmung überschreitet.

Genügt eine Reaktion diesen Anforderungen, so besteht die eigentliche Bestimmung nur noch in der Messung der erzeugten Farbe. Hierfür sind im Prinzip die auch sonst in der Chemie gebräuchlichen kolorimetrischen Messverfahren verwendbar. Doch hat sich die Messtechnik in bestimmten Bahnen entwickelt, die durch die besonderen Erfordernisse der Meereskunde bedingt sind:

a) Vergrösserung der Empfindlichkeit einer Reaktion auf optischem Wege durch Verlängerung der Schichtdicken.

b) Ausschaltung der Eigenfarbe und Trübung des Untersuchungswassers, die besonders bei verlängerten Schichtdicken nötig ist.

c) Bequeme und schnelle Handhabung auch an Bord von kleinen Schiffen.

d) Verwendung haltbarer Vergleichslösungen oder gänzliche Ausschaltung von Vergleichslösungen.

e) Ausschaltung des menschlichen Auges für den Farb- bzw. Helligkeitsvergleich.

Alle diese Forderungen lassen sich nicht zugleich erfüllen. Es wird von der betreffenden Reaktion, von der persönlichen Vorliebe des Beobachters, von den äusseren Umständen (Laboratorium oder Schiff) und auch von den finanziellen Möglichkeiten abhängen, welchen der genannten Forderungen man das Hauptgewicht gibt. Dadurch wird dann das gewählte kolorimetrische Messverfahren bestimmt werden. In folgenden sollen ganz kurz einige Verfahren beschrieben werden, die sich bewährt haben. Es wird dabei keinerlei Vollständigkeit angestrebt, da mehr oder weniger jeder Forscher sein eigenes Verfahren entwickelt hat.

1. Vergleich mit Standardreihen.

Die einfachste Art zu kolorimetrieren besteht darin, dass man eine Reihe von Standardlösungen mit steigenden Konzentrationen des gesuchten Stoffes zugleich mit den Seewasserproben und unter genau gleichen Bedingungen mit den Reagenzien behandelt. Durch Vergleich mit dem blossen Auge ermittelt man dann interpolierend, an welcher Stelle der Standardreihe die Seewasserproben einzureihen sind. Dieses Verfahren wird z. B. bei der Ammoniakbestimmung nach der Weinsäuremethode gebraucht, wobei sich die in Abb. 1 angegebene Form der Rohre als praktisch erwiesen hat (Cooper 1933). Durch die Erweiterung des oberen Teils wird der Meniskus ausgeschaltet, der durch die Lichtbrechung den Vergleich erschwert.

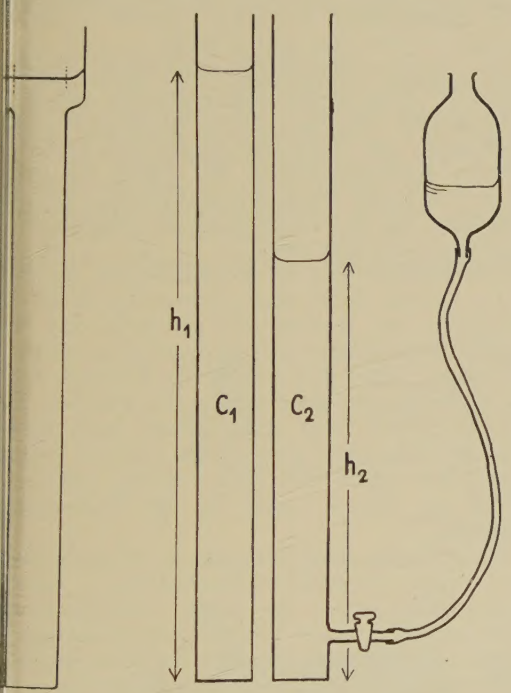
Dasselbe Prinzip ist bei der Nitratbestimmung sowohl nach der Strychnin- wie nach der Diphenylbenzidinmethode im Gebrauch. Dabei wird gleich in den Fläschchen der Farbvergleich vorgenommen, in denen die Reaktion angesetzt wurde, und dadurch ein Umgiessen der konzentriert schwefelsauren Lösung vermieden. Rechteckige (Parfüm-) Fläschchen sind recht praktisch für diesen Zweck. Man braucht nicht jedesmal eine Nitrat-Vergleichsreihe mit der Reagenz anzusetzen, sondern bereitet sich eine Farbreihe aus beständigen Farbstoffen von der gleichen Nuance, die man nur einmal zu eichen hat.

2a. Kolorimetrierung nach dem Hehner Prinzip.

Das Hehner-Prinzip beruht auf dem Beer'schen Gesetz, das besagt, dass die Farbe einer gelösten Verbindung unabhängig von der Konzentration ist. D. h. blickt man oben durch die Rohre der Abb. 1, so erscheinen sie gleich tief gefärbt, wenn rechts wie links die gleiche Menge der gelösten färbenden Verbindung vorhanden ist, unabhängig von ihrer Konzentration. Daraus folgt, dass bei Farbengleichheit sich die Konzentrationen umgekehrt wie die Schichthöhen verhalten, also $c_1 : c_2 = h_2 : h_1$.

ach c_2 bekannt, so lässt sich c_1 berechnen. seiner strengen Form ist das Hehner-Prinzip ür solche Stoffe geeignet, für die das Beer'sche z gültig ist, doch lässt es sich auch für andere verwenden, wenn man über das benutzte vall eine Eichkurve aufnimmt.

n die Flüssigkeitshöhen bequemer und genauer eren zu können, verbindet man den Hahn mit n Niveaugefäss, sodass man sowohl von oben on unten her auf Farbgleichheit einstellen kann 2). Oder man hebt und senkt den Flüssigkeits- el mit Hilfe eines Gummigebläses (Abb. 3). Die e werden meist 20—30 cm. lang gewählt.



. 1. Kolo- neterrohr n Cooper.

Abb. 2. Hehner-Zylinder.

Hehner-Prinzip mit Kompensation der nfarbe.

das Seewasser getrübt oder an sich gefärbt, so nach dem einfachen Hehner-Verfahren eine eliung auf Farbgleichheit schlecht möglich, bzw. rgibt verfälschte Resultate. Schaltet man aber das Rohr c_2 ein gleiches Rohr mit Seewasser Reagenzien), unter c_1 ein Rohr mit destilliertem er, so wird die Trübung oder Färbung auf chem Wege eliminiert. Ein derartiger Apparat Abb. 4 wiedergegeben. (Das dritte Rohr enthält zweite Standardlösung.)

3. Tauchstabkolorimeter.

Dieses sehr bequeme Verfahren von Duboscq arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip wie die Hehner-Zylinder, nur dass die Schichthöhen nicht durch Ablaufen der Lösung sondern durch Eintauchen eines oben und unten plangeschliffenen Glasstabes variiert werden. Wie oben gilt daher auch hier $c_1 : c_2 = h_2 : h_1$, wenn das Beer'sche Gesetz anwendbar ist, sonst muss eine Eichkurve aufgenommen werden. Leider ist das Verfahren nur für geringe Schichthöhen geeignet, kommt also nur für die Nitratbestimmungen in Frage. (Vergl. aber die Modifikation beim "Lowestoft Photometer" S. 10.)

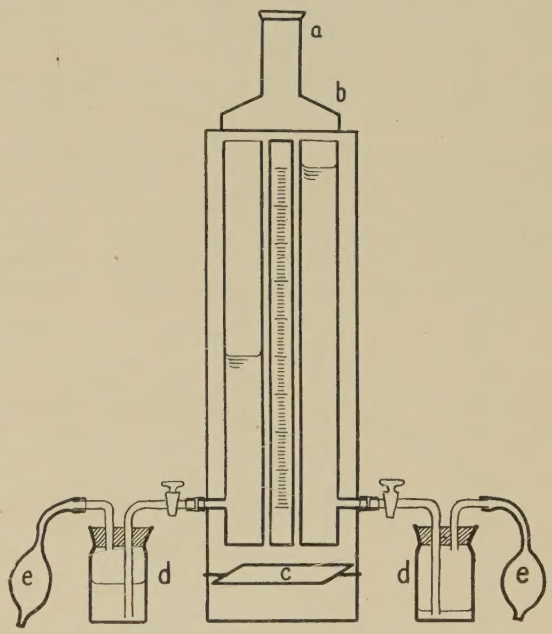


Abb. 3. Kolorimeter nach dem Hehner-Prinzip (Rakestraw).

A *a*. Okular. *b*. Vergleichsprisma. *c*. Spiegel. *d*. Flaschen zum Ablassen und Aufpumpen der Lösungen. In diesen Flaschen wird auch die Reaktion ausgeführt. *e* Gummigebläse.

4. Kolorimetrierung mit konstanten Schichtlängen.

Diese in der Meereskunde sehr beliebte Art der Kolorimetrierung ermöglicht vollkommene Kompensation von Eigenfarbe und Trübung, trotzdem nur zwei Rohre notwendig sind (Abb. 5). Beide sind mit dem Untersuchungswasser gefüllt, das eine mit, das andere ohne Reagenzien. Die in A erzeugte Farbe kann gemessen werden, indem man vor B eine Reihe von rechteckigen Fläschchen mit steigenden Mengen Farblösung setzt, bis Farbgleichheit festzustellen ist. Liegt die Farbe zwischen zwei Fläschchen, so wird

interpoliert. Zum optischen Ausgleich wird vor das Rohr A ein ebensolches Fläschchen mit destilliertem Wasser gesetzt.

Bequemer und genauer lässt sich die Farbe in A messen, indem man einen Glaskeil, der mit Farblösung gefüllt ist, vor A verschiebbar anordnet. Die Stellung des Keiles ist an einem Masstab ablesbar; Keil und Masstab werden mit bekannten Mengen des gesuchten Stoffes in A geeicht[1]).

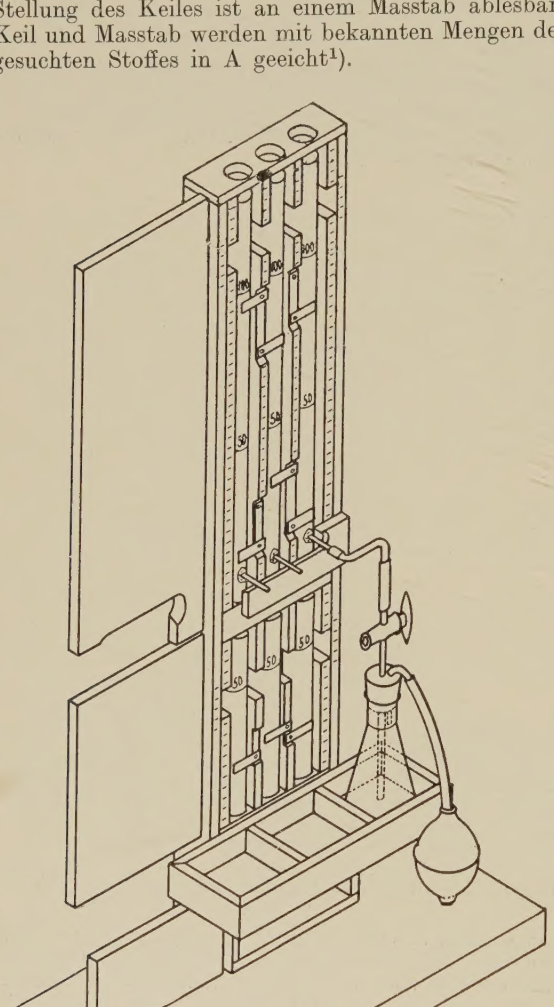


Abb. 4. Hehnerkolorimeter mit Kompensation (Seiwell).

5. Kolorimetrierung mit Spektrophotometern.

Bei dieser Art von Kolorimetrierung wird die Lichtabsorption in dem Spektralbereich gemessen, in dem das Maximum der Absorption der gefärbten Su stanz liegt. In den meisten Fällen ist dies die Ko plementärfarbe. Dadurch werden zwei Vorteile erzie 1. gelangt in das Auge nur Licht solcher Welle längen, dessen Intensität tatsächlich durch den Far stoff bestimmt wird. Licht anderer Wellenlängen, d denen garkeine oder nur schwache Absorption sta findet, das daher das Auge nur blendet, wird ausg schaltet. 2. benötigt man keine Vergleichslösunge da in dem engen Spektralbereich nur Hell-Dunk Unterschiede gemessen werden. Diese Messung, d. das Variieren der Helligkeit vor dem Vergleichsroh wird mechanisch durch verstellbare Blenden od optisch durch Nicol'sche Prismen bewerkstelligt. Ma kann sogar ein gewöhnliches Kolorimeter verwende indem man statt der Vergleichs-Farblösung eine ne trale Grau-Lösung (schwarze Tusche) in das Ve gleichsrohr bzw. den Keil einfüllt.

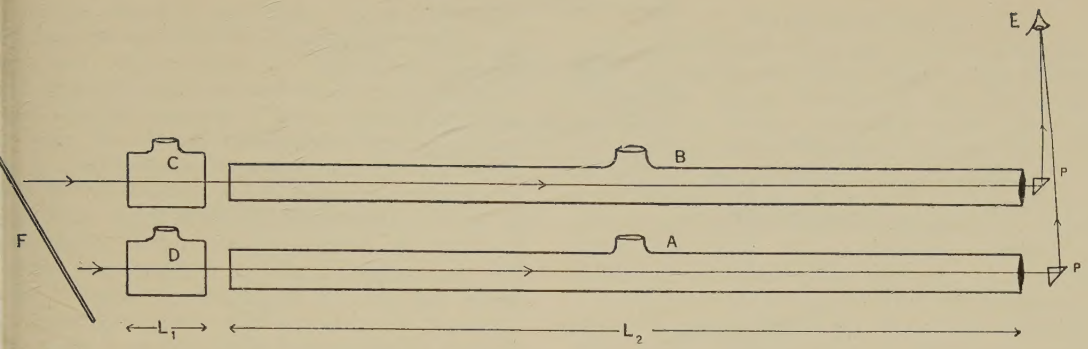
Die absolute Empfindlichkeitsgrenze dieser Ve fahren ist zwar nicht grösser als bei der farbige Kolorimetrie, da das Auge für geringe Farbab weichungen von Weiss sehr empfindlich ist. Aber b höheren Konzentrationen, bei denen die gewöh lichen Verfahren einen hohen prozentischen Fehl aufweisen, ist die Genauigkeit der photometrische Methoden erheblich grösser.

Eine Eliminierung der Eigenfarbe des Wassers i in den meisten Fällen nicht notwendig, da die Eige absorption des Wassers nur selten in das Welle längenbereich fallen wird, in dem der gesuchte Sto absorbiert. Sollte dies jedoch der Fall sein, so wir die Eigenabsorption vorher bei der gleichen Welle länge gemessen. Auf diese Weise kann auch d Trübung eliminiert werden. Bei stärker getrübte Wasser ist jedoch wie auch bei den anderen Ve fahren das Wasser besser vor der Bestimmung z filtrieren.

Der optischen Einrichtung nach unterscheidet ma zwei Typen von Spektrophotometern: 1. eigentlich Spektralphotometer, bei denen monochromatisch Licht mit Hilfe eines Prismensystems erzeugt wir und 2. sog. Stufenphotometer, bei denen durch sta selektive Farbfilter das sichtbare Spektrum in Stufe von etwa 40 mμ zerlegt wird. Ein Instrument d ersten Art (nach König und Martens) ist seit viele Jahren im Meeresforschungsinstitut in Helsingfors Gebrauch (s. K. Buch 1915). Das Stufenphotomet ("Pulfrichphotometer" von Zeiss) hat neuerdin Eingang in die Meereskunde gefunden (s. Kal 1931 ff., Wirth und Robinson 1933. Wattenber und Meyer [unveröff.]). Sein Aufbau und Ausseh ist aus der Abb. 6 a u. b ersichtlich.

Es sei bemerkt, dass man bei diesem Instrume erhebliche Kosten dadurch sparen kann, dass man d Beleuchtungseinrichtung selbst improvisiert. Eben wird man die Kolorimeterrohre für wenig Geld a Glasrohren herstellen, auf deren abgeschliffenen Ende runde Glasscheiben mit einer Lösung von Kautschu in Trichloräthylen geklebt werden. Natürlich ist da die Halterung dem Durchmesser der Rohre anz passen.

[1]) Ein Kolorimeter dieser Art (nach Konstruktion von O. Sund, Journ. du Conseil VI, 241) wird von der Firma Knag, Bergen (Norwegen) angefertigt.



Kolorimeter mit konstanten Schichtlängen (HARVEY). A, B. Glasrohre von 25 bis 60 cm. Länge, verschlossen asplatten bzw. Linsen mit Hilfe kurzer Stückchen Gummischlauch. C, D. Flaschen mit flachen Wänden oder le. F. Weisse Fläche. P, P. Totalreflektierende Prismen. E. Auge des Beobachters. (Aus Rapp. et Proc.-Verb. LIII.)

htelektrische Kolorimeter.

Bestreben, den subjektiven Einfluss des nlichen Auges bei der Kolorimetrierung aus-lten, hat zum lichtelektrischen Kolorimeter t, bei dem das Auge durch eine Photozelle mit ometer ersetzt ist. Eine grosse Anzahl von gen Apparaten ist konstruiert worden, seit die Sperrschicht-Photozellen mit ihrer hohen usbeute erfunden wurden. Für ausgesprochen meereskundliche Zwecke ist bisher nur das "Lowestoft Photometer" bekannt geworden (GRAHAM[1]) 1936) (Vergl. Abb. 7).

Die Wasserprobe, mit Reagenzien versetzt, wird in das rechte obere Rohr gefüllt, der Standard (bei Phosphat 200 mg. P/m.[3]) in das linke untere Rohr, Seewasser allein (bei Phosphat mit Molybdat-Schwefelsäure) in das linke obere Rohr (zur Kompensation von Farbe und Trübung), schliesslich dest.

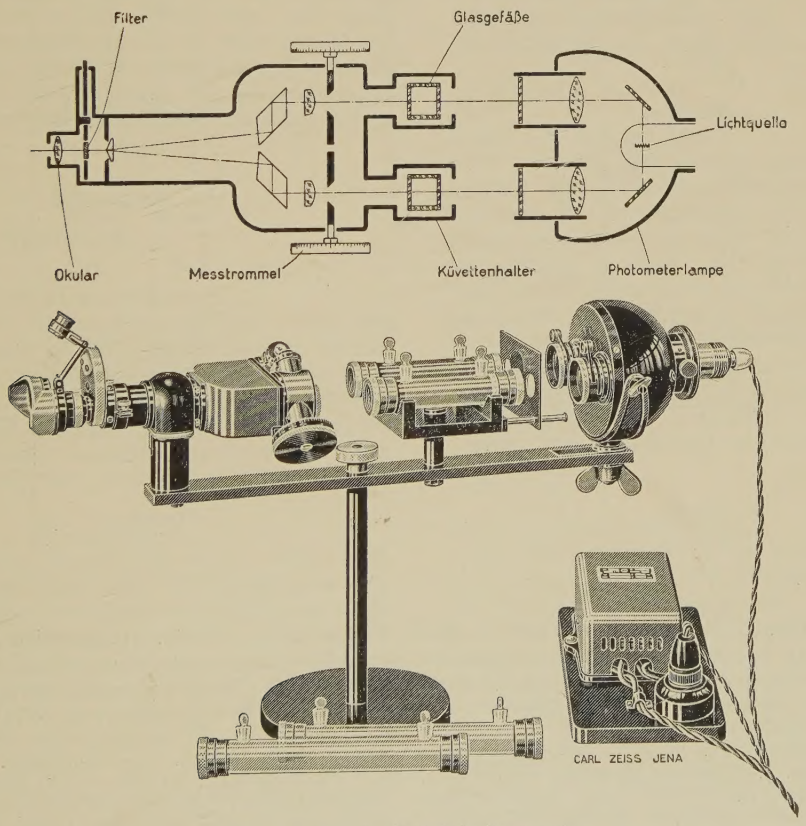


Abb. 6 a und b. Pulfrichphotometer.

urn. du Conseil, Bd. XI, S. 205.

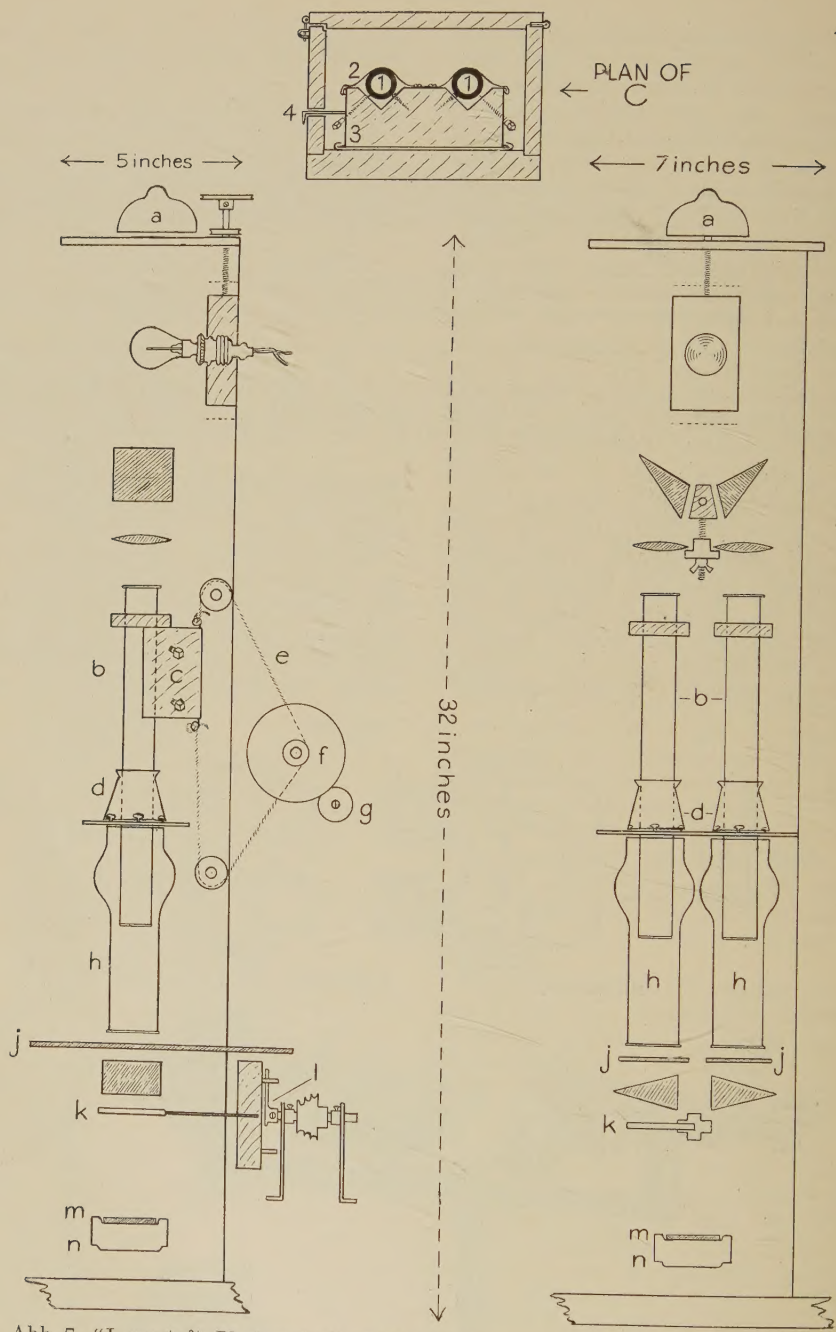


Abb. 7. "Lowestoft Photometer". Links: Seitenansicht; Rechts: Vorderansicht.

a. Kompass Ventilator. *b*. Oberes Rohr. 30 cm. Nesslerrohr mit mattierter Innenseite, durch hölzerne Lager gehalten Rohre werden bis zum Rande gefüllt und mit Glasplatten verschlossen. Der Durchmesser des Lichtstrahls wird unteren Ende durch Blenden auf 18 mm. reduziert. *c*. Schlitten mit 8 Regulierschrauben. Vergl. Plan C: 1. C Rohre, durch Regulierschrauben gehalten. 2. Gummiband mit Korsetthaken, die an den Ecken des Wagens einha 3. Schraubenzieherspitzen, die in den zwei Nuten eines Messingblechs laufen. 4. Zeigerspitze. *d*. Lichtschutz Stoff. *e*. Kordelschnur. *f*. Welle mit Gewinde, auf das die Schnur *e* gewickelt ist, welche so den Schlitten *c* beweg Gummirolle als Bremse. *h*. Unteres Rohr: Abgeschnittene Lampenzylinder, verschlossen mit Glasscheiben, die d ein Stück Fahrradschlauch gehalten werden. *i*. Abgestufte Graufilter, hergestellt aus Photoplatten, die langsam in e schwachen Lichtstrahl hinein und wieder heraus bewegt wurden. *k*. Bewegliche Blende in Form einer Pfanne. *l*. Ku angetrieben mit einem Gummiband von einem Grammophonmotor. *m*. Rotes Lichtfilter (Wratten No. 29 B). *n*. S zelle (Weston), unmittelbar auf ein Lichtmarkengalvanometer geschaltet. (Aus Journ. du Conseil XI, 2.)

das rechte untere Rohr. Die Lampe wird tet und die Blende (*k*) in Rotation gebracht, der Photostrom in demselben Tempo herschwankt, solange keine Farbgleichheit rechts herrscht. Durch Verschieben des nks (*b*) wird die Höhe der Standardlösung is Farbgleichheit erreicht ist, die sich durch der Oszillation des Galvanometerzeigers zu gibt. Diese Methode der Nulleinstellung ist tlicher Trick des Verfahrens, da nur auf se ein Arbeiten an Bord möglich ist.

Phosphatbestimmung, für die das Kolo- sher gebraucht wurde, wurde eine Genauig- etwa 1 mg. P/m.³ in dem normalen Bereich 0 und 35 mg. festgestellt. Das ist die gleiche it, die mit guten anderen Kolorimetern und rophotometern erzielt wird.

gemein kann man sagen, dass mit steigender rung der Verfahren auch die Störungs- iten wachsen wegen der damit verbundenen rung des Aufbaus. Dabei bleiben Störungen unbemerkt, je mehr die subjektive Kon- menschlichen Auges ausgeschaltet wird, vom Auge Luftblasen, Abschattungen, tsverengerungen usw. sofort bemerkt, und kann sogar weitgehend von ihnen abstra- ährend z. B. die Photozelle alle diese wahllos registriert. Die in vieler Beziehung haften zuletzt beschriebenen Verfahren daher nicht weniger, sondern erheblich he Kontrolle als die zuerst beschriebenen.

I. Phosphat.

meine Vorschrift.

ien:

Molybdat-Schwefelsäure.

reinstes Ammoniummolybdat wird mit m Wasser zu 100 c.cm. aufgefüllt. Ferner nem Volumteil destillierten Wassers langsam Umschütteln ein Volumteil konzentrierte vefelsäure hinzugefügt. Zur Herstellung des wird nun 1 Volumteil der Molybdatlösung blumteilen der verdünnten Schwefelsäure

Zinnchlorür.

n. reinstes Zinnchlorür krist. (klare Kri- den in 25 c.cm. einer Salzsäure gelöst, die 1 Volumteil reinster konzentrierter Salz- z. Gew. 1.19) und 10 Teilen dest. Wasser t. Diese Lösung hält sich an der Luft nur n den und ist daher jeweils neu zu bereiten. n einen Vorrat für längere Zeit herstellen ann man eine grössere Menge der Lösung altbar machen, dass man einige Stücke es Zinn hinzufügt und sie mit einer Schicht bedeckt. Mit Hilfe eines Hebers kann man jeder Analysenserie eine passende Menge (Rakestraw).

Standard-Phosphat.

a) *Stammlösung.* 0.439 gm. Kaliumphosphat KH_2PO_4 (am besten "zu Enzymstudien nach Sörensen") werden in einem Messkolben zu 1000 c.cm. mit destilliertem Wasser aufgefüllt (oder ein aliquoter Teil zu dem entsprechenden Volum). Diese Lösung enthält 0.1 gm. Phosphor (P) pro Liter.

b) *Gebrauchslösung.* Lösung *a* wird in einem Messkolben auf das 100-fache verdünnt (z. B. 5 c.cm. auf 500 c.cm.). Diese Gebrauchslösung enthält 1 Milligramm P im Liter oder 1000 mg. im Kubikmeter.

1 c.cm. dieser Lösung auf 100 c.cm. verdünnt ergibt einen Standard von 10 mg. P/m.³. Es empfiehlt sich, diese Standards mit einer NaCl-Lösung anzusetzen, die etwa dieselbe Salzkonzentration hat wie das Seewasser, das man zu untersuchen hat. Dadurch wird nicht nur der Salzfehler eliminiert, sondern auch der Farbvergleich erleichtert. Im Seewasser ist nämlich die Phosphatfarbe etwas grünstichiger als in reinem Wasser (s. Anmerk. 4).

Will man die Ergebnisse in Milligramm-Atom statt in Milligramm erhalten, so löst man, um später Umrechnungen zu vermeiden, 0.01 Grammolekül Kaliumphosphat, also 1.361 gm. zu 1 Liter auf (Stammlösung). Nach Verdünnung auf das 100-fache (wie oben) erhält man eine Gebrauchslösung von 0.1 Milligramm-Atom/Liter oder 100 mg.-Atom pro m.³.

Die Gebrauchslösung wird zum Schutz gegen Pilzwachstum mit etwas Chloroform versetzt.

Ansatz der Analysen.

Zu 100 c.cm. der zu untersuchenden Lösung wird 1 c.cm. der Molybdat-Schwefelsäure und darauf 0.15 c.cm. Zinnchlorürlösung (oder 3—4 Tropfen, für genaue Bestimmungen ist die Benutzung einer Pipette vorzuziehen) gegeben und sofort gut durchmischt. Nach etwa 5 Minuten ist die Färbung voll entwickelt und bleibt ca. $^3/_4$ Stunde, im Süsswasser sogar mehrere Stunden, konstant. Arbeitet man mit Vergleichslösungen, die zu gleicher Zeit mit den Proben angesetzt werden, so braucht man diese Zeit nicht genau einzuhalten, weil das Verhältnis der Färbung Probelösung : Vergleichslösung konstant bleibt.

Temperaturkorrektur.

Die Phosphatreaktion ist verhältnismässig stark temperaturabhängig, und zwar nimmt die Farbe pro 10° Temperatursteigerung etwa um 10 % ab (nach Kalle [1934] in reinem Wasser um 10 %, in Seewasser von 35 ‰ Salz um 12 %), d. h. bei Vergleich einer unbekannten Lösung von 30 mg. P pro m.³ von 15° C. mit einem Standard von 25° werden 33 mg. gefunden. Es ist also dafür Sorge zu tragen, dass alle Lösungen die gleiche Temperatur haben. Bei Farbmessung ohne Vergleichslösung (Spektral- oder Pulfrichphotometer) ist eine der Temperatur entsprechende Korrektur anzubringen, wenn die Messtemperatur von der Eichtemperatur abweicht.

Bestimmung des Blindwertes.

Da man nie ganz sicher ist, dass die Reagenzien wirklich ganz rein sind, muss man jeweils nach Ansatz neuer Lösungen eine Bestimmung des Blindwertes vornehmen. Zu diesem Zweck benötigt man selbstverständlich ein einwandfreies, phosphorfreies destilliertes Wasser. Man kann zur Ermittlung des Blindwertes die in destilliertem Wasser nach Zusatz der Reagenzien entsprechende Färbung mit der Farbe eines schwachen Standards (2 oder 5 mg. pro P/m.^{3}) vergleichen, doch ist es nach Cooper bei den gewöhnlichen kolorimetrischen Verfahren angenehmer, 2 Standardlösungen von 5—10 mg. anzusetzen und durch Vergleich dieser den Blindwert zu ermitteln.

Bei der Kolorimetrierung mit Hehner-Zylindern habe man z. B. Farbgleichheit, wenn der 10 mg.-Standard auf der Höhe h, der 5 mg.-Standard auf 100 steht. Dann gilt, wenn x der Blindwert in mg. ist:

$$5 + x = \frac{h}{100}(10 + x)$$

$$x = \frac{10\,(h - 50)}{100 - h}.$$

B. Anmerkungen.

1. Theorie.

Molybdäntrioxyd, das in konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist, wird durch Reduktionsmittel leicht in ein intensiv blaugefärbtes gemischtes Oxyd, etwa von der Formel $MoO_2 \cdot 4MoO_3$ übergeführt. Dieses Molybdänblau ist jedoch so unstabil, dass es schon durch blosse Verdünnung der Schwefelsäure entfärbt wird. Die Phosphor-Molybdänsäure dagegen bildet bei Reduktion ein stabiles blaues Reduktionsprodukt, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4aq$. Dieser Körper ist ein Kolloid, das man z. B. durch Ultrafiltration aus der Lösung entfernen kann. Es besitzt ausserdem typische Farbstoffeigenschaften und wird daher von oberflächenaktiven Stoffen adsorbiert, worauf bei trübem Wasser Rücksicht zu nehmen ist (siehe unten Anm. 8).

Arsensäure gibt dieselbe Reaktion wie Phosphorsäure. Auch mit Kieselsäure kann man entsprechende Blaufärbung erzeugen, die aber nur in ganz schwach saurer Lösung beständig ist.

2. Der Einfluss der Konzentration der Reagenzien.

Der Einfluss der Konzentration an Molybdänsäure, Schwefelsäure und Zinnchlorür ist neuerdings in systematischen Arbeiten von Kalle [1935] und von Tischer [1934] untersucht worden. Beide Autoren kommen übereinstimmend zu dem Resultat, dass man eine bestimmte Konzentration an Schwefelsäure nicht unterschreiten darf, wenn nicht schon in phosphatfreien Lösungen Blaufärbung eintreten soll. Gibt man jedoch mehr Schwefelsäure als notwendig hinzu, so wird die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich verringert. Ein Zusatz von 1 c.cm. Reagens auf 100 c.cm. Lösung erzeugt die maximale Farbe, ohne dass in phosphatfreien Lösungen bereits eine Blaufärbung eintritt. Allerdings ist die Farbintensität in diesem Gebiet empfindlich gegen Änderungen in der Säurekonzentration, sodass man einerseits für eine genaue Abmessung der Reagenzien Sorge tragen und von einer neutralen Lösung, die keine Säure enthalten oder verbrauchen darf, ausgehen muss.

Auch für Zinnchlorür haben die Autoren eine entsprechende Kurve aufgenommen, wobei sie nur scheinbar zu verschiedenen Ergebnissen kommen. Kalle findet nämlich mit steigendem Zinnchlorürzusatz nach Erreichung des Maximums wieder einen Abfall der Farbe, und zwar weit unter die anfänglichen Werte, während Tischer bei Zusetzen von über 1 bis 5 mg. Zinnchlorür pro 100 c.cm. konstante Blaufärbung erhält. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass der Abfall bei Kalle durch die Erhöhung der Adzidität der Lösung durch die im Zinnchlorür enthaltene Salzsäure hervorgerufen ist, dass sich also hier 2 Effekte überlagern. Tischer hatte jedoch in seinen Versuchen durch Regulierung der Schwefelsäuremenge die Adzidität konstant gehalten. Praktisch kann man daraus folgern, dass man die Zinnchlorürlösung nicht stärker sauer als nötig macht. Dann ist die Farbe innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der zugesetzten Menge Zinnchlorür.

3. Einfluss der Temperatur.

In der folgenden Tabelle ist der prozentuale Zuwachs der Farbintensität mit der Temperatur nach den Messungen verschiedener Autoren angegeben. Es bestehen also noch in mancher Beziehung Meinungsverschiedenheiten über die Grösse des Temperatureinflusses besonders bei destilliertem Wasser, bei dem die Angaben zwischen 0 und 24 % schwanken. Im Seewasser dürfte innerhalb der überhaupt zu erreichenden Genauigkeit Einigkeit über die Grösse des Temperaturkoeffizienten erzielt sein.

4. Einfluss des Salzgehaltes.

Auch über die Frage des Salzfehlers der Phosphatreaktion gehen die Ansichten noch auseinander. Zwar

Einfluss der Temperatur auf die Phosphatreaktion. % Farbsteigerung auf 10° C.

Autor	Aqua dest.	Seewasser	Bemerkungen
Kalle	10 %	12 %	Pulfrich-Photometer
Brujewicz und Krasnowa	16 %	12 %	zw. 2° u. 16°
	24 %	16 %	- 16° u. 30°
Tischer	0	0.17 n NaCl: 6.4 %	von
		0.046 n K_2SO_4: 8.7 %	20 auf 30°

luss verschiedener Salze auf die Phosphatreaktion bei 20° C. Prozentuale Änderung der Farbintensität bei einer Lösung von 25 mg. P/m.³ (nach Tischer).

nalität	K_2SO_4 Na_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$	KNO_3 $NaNO_3$ NH_4NO_3	$Mg(NO_3)_2$ $Ca(NO_3)_2$	KCl NaCl NH_4Cl	$MgCl_2$ $CaCl_2$
03	0	0		— 5 %	
05	+ 2.5 %	0		— 7 %	
10	+ 6 %	+ 2 %		— 10 %	

sich alle Autoren einig, dass in Seewasser die leichem Phosphatgehalt erzeugte Färbung etwa 10—15 % geringer ist als in reinem Wasser, i nur ein Wert von Brujewicz und Krasnowa 1.35 etwas herausfällt. Der Salzeinfluss ist offen- verschieden, je nachdem ob man 1 oder 2 c.cm. bdän-Schwefelsäurereagenz zu 100 c.cm. zugibt. folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick die von verschiedenen Autoren angegebenen ektionsfaktoren für 35 ‰ Salzgehalt.

orrektionsfaktor für 35 ‰ Salzgehalt.

Zugabe von 1 c.cm./100 c.cm.:

Buch (1929)	1.15
Ibañez (1933)	1.22
Kalle (1934)	1.12
Cooper (1937)[1])	1.10

Zugabe von 2 c.cm./100 c.cm.:

Brujewicz u. Krasnowa (1933)	1.35
Cooper (1937)	1.25

[1]) Briefliche Mitteilung.

scher hat in einer umfassenden Untersuchung Einfluss des Salzgehaltes in den Einfluss der lnen Ionen zerlegen können. Danach sind bar die Kationen (Alkalien und Erdalkalien) Einfluss, und der Salzeffekt ist ganz den Anionen schreiben. Hier findet er nun eine sehr bemer- werte Tatsache. Chlorionen vermindern die intensität, während Sulfat- und Nitrationen sie hen. In obiger Tabelle sind die wichtigsten Ergeb- von Tischer zusammengestellt.

nach wäre also der Salzfehler des Seewassers im ntlichen eine Wirkung der Chlorionen. Man wird also ohne Fehler eine Kochsalzlösung als Standard ten können. Dies ist, wie schon bekannt ist, nders deshalb wichtig, weil die Chlorionen eine liche Färbung der sonst reinen blauen Phosphat- e hervorrufen.

s sei noch bemerkt, dass Kalle nachzuweisen ucht hat, dass der Salzfehler des Seewassers im ntlichen einem Kupfergehalt zuzuschreiben sei. nd nämlich, dass künstliches Seewasser mit etwa ng. Cu pro m.³ und reinstes Wasser mit dem gleichen Kupferzusatz dieselbe Empfindlichkeits- verminderung der Phosphatreaktion aufweisen. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass das natürliche Seewasser nach Atkins (1932) nur einen Kupfergehalt von etwa 10 mg. pro m.³ besitzt, der noch keinen Einfluss auf die Phosphatreaktion haben kann. Allerdings fragt es sich, ob nicht bei Entnahme mit Wasser- schöpfern aus Messing erhebliche Mengen Kupfer in das Seewasser gelangen. Aus diesem Grund empfiehlt Kalle, immer eine bestimmte Menge Kupfer und zwar 0.4 c.cm. einer m/1000 Kupfersulfatlösung zu je 100 c.cm. hinzuzusetzen. Dadurch wird der Kupfer- fehler ausgeschaltet, weil bei höherem Kupfergehalt der Einfluss auf die Reaktion konstant bleibt.

Soweit die Bestimmung des Salzfehlers in künst- lichem Seewasser ausgeführt wurde, das immer einen beträchtlichen Kupfergehalt hat, sagen sie also nichts darüber aus, wieweit die Verminderung der Farbe dem Kupfer oder dem Salz zuzuschreiben ist. Immer- hin machen es die Versuche von Tischer wahr- scheinlich, dass man es doch mit einem wirklichen Salzfehler zu tun hat, weil die Wirkungen einmal nach der positiven und einmal nach der negativen Seite lagen.

Nach neuen Versuchen von Cooper an natürlichem Seewasser beruht der sog. Salzfehler tatsächlich zum grossen Teil auf dem wechselnden Cu-Gehalt des See- wassers. Er empfiehlt daher auch einen Zusatz von soviel Cu, dass der Cu-Fehler immer konstant ist und man den von ihm angegebenen Faktor für Seewasser verwenden kann. Er benutzt 0.4 c.cm. 0.001 N $CuSO_4$ auf 100 c.cm.

5. Einfluss der Zeit.

Fast alle Autoren geben an, dass die Phosphatfarbe nach etwa 5 Min. ansteigt und dann konstant bleibt. Tischer dagegen findet in vielen Versuchen, dass zwar nach einigen Minuten ein Maximum erreicht wird, dass dann aber die Farbe zunächst wieder abfällt und erst nach 20—30 Min. konstant bleibt. Er empfiehlt daher, nicht vor Ablauf einer halben Stunde zu kolorimetrieren. Diese Widersprüche auf- zuklären, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

6. Einfluss verschiedener Stoffe.

Über den Einfluss des Kupfers ist bereits in Abschnitt 4 gesprochen worden. Die anderen Schwermetalle haben bis weit über die im Meere vorhandenen Konzentrationen keinerlei Einfluss auf die Phosphatreaktion. Ebensowenig stören Kieselsäure, phosphorige Säure sowie die meisten organischen Säuren, nur Zitronensäure und Oxalsäure hemmen die Reaktion in Konzentration von über $\frac{1}{10{,}000}$ molar merklich, bei $\frac{1}{1000}$ molar bereits äusserst stark (Kalle, 1935).

Dagegen zeigen Arsensäure sowie Arsenige Säure ein so eigenartiges und praktisch wichtiges Verhalten, dass darauf etwas näher eingegangen werden muss.

7. Einfluss von Arsensäure und Arseniger Säure.

Bekanntlich gibt Arsensäure die gleiche Farbe wie Phosphorsäure bei der beschriebenen Ausführung der Reaktion, Arsenige Säure dagegen nicht. Bemerkenswerterweise fördert aber Arsenige Säure die Phosphatreaktion, und zwar in Konzentrationen von über 50 mg. $As^{III}/m.^3$. Arsensäure dagegen hemmt die Phosphatreaktion, d. h. man findet eine geringere Blaufärbung als der Summe des Phosphors und Arsens entspricht (Kalle, 1935). Auf diese Weise wird jedoch das Arsen im Meere kaum störend wirken, da seine Konzentration im Durchschnitt nur 10—20 mg. pro $m.^3$ beträgt, von dem nur ein kleiner Teil als 5-wertiges Arsen vorliegt.

Die geringen im Seewasser vorhandenen Mengen Arsenat werden natürlich bei der Molybdänmethode mitbestimmt. Da nun nach Rakestraw und Lutz [1933] der Gesamtarsengehalt ziemlich konstant ist, muss man annehmen, dass durch Miterfassung des 5-wertigen Arsens nur ein geringer Fehler gemacht wird; trotzdem wird es angenehm sein, bei bestimmter Fragestellung eine Methode zu kennen, durch die man das Arsenat zu dem unschädlichen Arsenit reduzieren kann. Dieses ist, wie hier bereits mitgeteilt sei, besonders wichtig bei der Gesamt-Phosphorbestimmung, bei der durch die starken Oxydationsmittel der grösste Teil des Arsens in den 5-wertigen Zustand übergeführt wird. Verfahren zur Reduktion des 5-wertigen Arsens sind unter diesem Gesichtspunkt von Kalle (1935) und Zinzadze (1935) angegeben worden.

8. Getrübtes Wasser.

Ist das Wasser nur sehr schwach getrübt, so kann man sich zur Not dadurch helfen, dass man die Trübung rein optisch durch Parallelschalten einer gleichlangen Flüssigkeitsäule eliminiert, wie es im Abschnitt über die kolorimetrischen Verfahren beschrieben ist. Auch bei Verwendung des Spektral- oder Pulfrichphotometers kann man im Prinzip ebenso vorgehen, dass man nämlich in der Wasserprobe zunächst die der Trübung zuzuschreibende Absorption misst und vom gefundenen Phosphatwert abzieht. Doch bestehen gewisse Bedenken gegen ein solches Verfahren. Das bei der Phosphatbestimmung entstehende Molybdänblau ist als Kolloid mit Farbstoffeigenschaften aufzufassen und man muss annehmen, dass von jeder Trübung der blaue Farbstoff etwas adsorbiert und damit der Bestimmung entzogen wird. Aus diesem Grunde ist es für genaue Bestimmungen, besonders bei stark getrübtem Wasser zu empfehlen, die Wasserproben vorher zu filtrieren. Natürlich muss darauf geachtet werden, dass keine falls das Filter Phosphat abgibt. Gut bewährt haben sich die sog. Blaubandfilter Nr. 589 von Schleicher und Schüll, durch die auch das Nannoplankton zurückgehalten wird. Ferner sind gute Erfahrungen mit den sog. Membranfiltern (Physikalische Werkstätten Göttingen) gemacht worden, die sehr schnell filtrieren, allerdings eine Filtration unter Vakuum verlangen. Diese Membranfilter geben nach eigenen Erfahrungen anfangs erhebliche Phosphatmengen ab. Durch längeres Spülen mit dest. Wasser ist der Phosphatgehalt jedoch gut zu entfernen. Gewöhnlich gehärtete Filter sind nach Kalle unbrauchbar, da sie große Mengen Phosphorverbindungen abgeben.

9. Aufbewahrung der Wasserproben.

Wenn es auch zweifellos immer das Beste ist, die Proben gleich nach der Entnahme zu untersuchen, so können doch Fälle eintreten, wo aus äusseren Gründen eine sofortige Untersuchung nicht möglich ist. Man hat sich daher schon öfter mit der Frage der Konservierung der Wasserproben beschäftigt.

Kalle machte systematische Untersuchungen mit Chloroform, das dem Toluol deshalb vorzuziehen ist, weil es spezifisch schwerer als Wasser ist. Sublimat ist nicht brauchbar, weil es die Phosphatreaktion stört. Durch die Zugabe von Chloroform werden zwar alle Organismen abgetötet und jede weitere Zehrung des Phosphats durch Phytoplankton unterbunden, aber dafür setzt sofort die Autolyse ein, die häufig eine stärkere Änderung (Zuwachs) des Phosphatgehaltes in der gleichen Zeit hervorrief als in den unvergifteten Proben Abnahme durch Zehrung eintrat. Die unvergifteten Proben zeigten nämlich auch im Dunkeln innerhalb des ersten Tages oft noch einen beträchtlichen Verbrauch an Phosphor, was vielleicht in besonderen Verhältnissen während der Untersuchung die in die starke Frühjahrswucherung des Planktons fiel, zuzuschreiben ist.

Sehr gute Erfahrungen machte Ibañez (1933) mit einem Zusatz von Fluorid. 1 c.cm. einer 1%igen Natriumfluoridlösung wurden zu je 100 c.cm. der Wasserproben zugegeben. Die so konservierten Wasserproben zeigten über Monate einen unveränderten Phosphatgehalt, während unvergiftete Vergleichsproben zum Teil eine erhebliche Zu- bzw. Abnahme der Phosphatkonzentration aufwiesen. Falls diese Erfahrungen unter anderen Bedingungen bestätigt würden, so hätte man es mit einem idealen Konservierungsmittel zu tun, das in vielen Fällen von sehr grossem Wert wäre. Cooper fand allerdings bei Nachprüfung dieses Verfahrens häufig in der fluo-

Lösung eine grünliche Färbung, die sich kolorimetrieren liess.

hvergifteten Proben wird die Zehrung bald lkteriellen Abbau der organischen Phosphorungen abgelöst. Hierbei hängt nach Cooper lie Geschwindigkeit der Phosphatregeneration ich davon ab, ob das Wasser tierisches oder hes Plankton enthält. Aus tierischem Plankton schon nach wenigen Stunden erhebliche ormengen frei, während Wasserproben selbst hr reichem pflanzlichen Plankton (etwa 0 Diatomeen pro Liter) erst nach 2—3 Tagen Phosphoranwachs aufweisen. Möglicherweise ich hier in der ersten Zeit Zehrung und Abbau ge

II. Silikat.

gemeine Vorschrift.

nzien:

Ammoniummolybdat.

n. reinstes Ammoniummolybdat werden zu m. destilliertem Wasser gelöst. Wenn sich ein chlag von Molybdänsäure bildet, wird die filtriert.

Schwefelsäure.

Volumteil destilliertem Wasser wird 1 Volumnzentrierte reinste Schwefelsäure gegeben.

Vergleichs-Standard.

ie Bereitung und Aufbewahrung einer Silikatvon genau bekanntem Gehalt umständlich ist, man als Vergleichslösung Pikrinsäure, die h dieselbe Farbe besitzt, wie die bei der n entstehende Silikomolybdänsäure.

grosser Wichtigkeit ist es, dass die Pikrinsäure d trocken ist. Ein Präparat von Kahlbaum für analytische Zwecke" erwies sich nach ung im Exsikkator als einwandfrei. (Vergl. ..)

gm. Pikrinsäure werden zu 1000 c.cm. in rtem Wasser gelöst. Diese Lösung entspricht rbintensität nach einer Lösung von 0.100 gm. Liter. Zur Kolorimetrierung wird diese Lösung den zu erwartenden Si-Gehalten weiter mit rtem Wasser verdünnt. In gut mit Glasstopfen ossenen Flaschen hält sich die Pikrinsäure monatelang.

z der Analysen.

0 c.cm. Seewasser werden 1 c.cm. der Ammolybdatlösung und 4 Tropfen der Schwefelgegeben. Frühestens nach 10 Minuten wird etriert. Die Farbe hält sich mehrere Stunden

las schwach alkalische Seewasser Glas angreift, man die Proben möglichst frisch verarbeiten er die Probeflaschen innen mit einem Überzug achs oder Paraffin versehen.

B. Anmerkungen.

1. Konzentration der Reagenzien.

In den bisherigen Vorschriften wird eine höhere Konzentration des Molybdats angegeben, entweder 2 c.cm./100 c.cm. oder sogar 4 c.cm./100 c.cm. (Thompson and Houlton, 1932). Versuche von H. Wattenberg und H. Meyer[1]) haben jedoch ergeben, dass man mit Bruchteilen dieser Mengen auskommt. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Mengen Kieselsäure angegeben, die mit verschiedenem Zusatz von Molybdatlösung gefunden wurden.

Silikatlösung von 1750 mg. Si/m.³.

Ammonmolybdat 10 %	gef. mg. Si/m.³
4.0 c.cm.	1746
3.0 c.cm.	1753
2.0 c.cm.	1743
1.0 c.cm.	1759
0.5 c.cm.	1751

Ein geringerer Zusatz von Molybdat bietet verschiedene Vorteile. Einmal benötigt man weniger Reagenz, was besonders auf längeren Reisen ins Gewicht fällt, und zweitens wird der Blindwert der Reaktion geringer, weil man weniger Verunreinigung durch das Reagenz einschleppt.

Bezüglich der Schwefelsäurekonzentration konnte bestätigt werden, dass innerhalb der Grenzen von 0.1 c.cm. und 0.5 c.cm./100 c.cm. keine Unterschiede auftreten, dass aber bei Konzentrationen über 1 c.cm./100 c.cm. die Farbintensität rasch abnimmt. Hierbei wird die Art der Zugabe jedoch eine gewisse Rolle spielen, da sich herausstellte, dass die einmal entstandene Silikomolybdänsäure gegen weitere erhebliche Zusätze von Schwefelsäure beständig ist.

Übrigens fanden die Autoren, dass die gelbe Färbung in den ersten Minuten ein Maximum durchläuft und dann erst zu der konstanten Intensität absinkt. Die Farbe ist im Maximum etwa 2 % stärker als nach erreichter Konstanz.

2. Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Silikat-Reaktion wird im allgemeinen vernachlässigt, und zwar mit Recht, denn er ist so gering, dass er meist innerhalb der Fehlergrenzen der kolorimetrischen Bestimmungsmethode liegt. Nach Brujewicz und Blinov (1933) steigt die Farbintensität bei gleicher Silikatkonzentration um 1—2 % für 15 Grad Temperatursteigerung. Diese Angabe konnte im wesentlichen von H. Wattenberg und H. Meyer bestätigt werden, welche einen Temperatureffekt von etwa 1 % pro 10° fanden.

Allerdings muss beachtet werden, dass im Gegensatz zum schliesslich erreichten Gleichgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit stärker temperaturabhängig ist. Es muss also bei tieferen Temperaturen länger gewartet werden, ehe Farbkonstanz erreicht ist und man kolorimetrieren kann (bei 5° etwa nach $^1/_2$ Stunde).

[1]) Noch unveröffentlicht.

3. Einfluss des Salzgehaltes.

Der Salzgehalt ist bei der Si-Bestimmung ebenfalls fast immer unberücksichtigt geblieben. Während dies bei der Temperatur (s. unter 2.) berechtigt ist, führt eine Vernachlässigung des Salzeinflusses zu erheblichen Fehlern, welche bis zu etwa $^1/_3$ der Silikatkonzentration ansteigen können. Merkwürdigerweise ist diese starke Beeinflussung der Reaktion durch die Salze des Meerwassers bisher offenbar kaum beachtet worden. Dies liegt z. T. daran, dass bei der Analyse keine Silikatlösung als Standard verwendet wird, sondern meist eine Pikrinsäurelösung, aus deren Verhalten naturgemäss nichts über das Verhalten der SiO_2 ausgesagt werden kann.

Erst in neuester Zeit ist von Brujewicz und Blinov (1933) sowie von Wattenberg und Meyer der Salzfehler der Silikat-Reaktion bestimmt worden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Resultate, wobei zum Vergleich auch noch der Salzeffekt in einer Kochsalzlösung gleicher Stärke wie das Seewasser aufgeführt ist. Daraus ersieht man, dass nicht eine NaCl-Lösung als Ersatz für das Seewasser zum Ansetzen eines Silikatstandards verwendet werden kann, da offenbar die zweiwertigen Ionen ($Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4'') einen verhältnismässig starken Einfluss ausüben.

Einfluss des Salzgehaltes auf die Farbintensität (2 c.cm. Molybdat pro 100 c.cm.).

Salzgehalt	Brujewicz u. Blinov	Wattenberg u. Meyer	
	Seewasser	Seewasser	NaCl-Lösung
0 ‰	100 %	100 %	100 %
5 ‰	90 %	95 %	98 %
10 ‰	83 %	92 %	96 %
20 ‰	72 %	85 %	94 %
35 ‰	60 %	74 %	90 %

Daraus ergibt sich bei Bestimmung in Seewasser von 35 ‰ nach Brujewicz und Blinov ein Korrekturfaktor von 1.66, nach Wattenberg und Meyer ein solcher von 1.35.

Die Unterschiede zwischen den Befunden der verschiedenen Autoren sind grösser, als bei dieser kolorimetrischen Methode zulässig ist. Eine Nachprüfung dieser wichtigen Konstanten wäre daher sehr erwünscht[1]).

[1]) Während der Korrektur erschien eine Untersuchung von Robinson und Spoor (1936), die u. a. auch den Einfluss des Salzgehaltes auf die Reaktion behandelt. Die Autoren fanden, dass in einem Seewasser von 29 ‰ Salz-Gehalt etwa 80 % der Farbe entwickelt wurde, die eine gleiche Si-Menge in dest. Wasser erzeugt. Dieser Wert stimmt also mit den Feststellungen von Wattenberg und Meyer gut überein. Nach Robinson und Spoor würde sich ein Korrekturfaktor von 1.25 für S = 29 ‰ ergeben. Die Autoren selbst nennen einen Faktor von 1.16; diese Angabe dürfte jedoch auf einem Versehen beruhen.

4. Farbstandardlösungen.

Ausser der Pikrinsäure, die meistens als F standard benutzt wird, ist auch Kaliumchro lösung in Gebrauch. In den älteren Vorschriften Bestimmung der Kieselsäure im Trinkwasser meist K_2CrO_4 empfohlen. So bei Winkler (1 dessen Methode auch bei Werescagin (1932) wie gegeben ist. Danach soll 1.135 gm. K_2CrO_4 die gle Farbe geben wie 100 mg. Si. Um zu vermeiden, das Chromat durch Staub usw. allmählich redu wird, kann man nach Cooper etwas Kaliumperj zusetzen, das ein höheres Oxydationspotential bes (Vergl. auch H. W. Swank und M. G. Mellon 19

Ob man Pikrinsäure oder Kaliumchromat Vergleichslösung wählt, wird von der Farben pfindlichkeit der Augen des Beobachters abhän Bei objektivem Vergleich mit Hilfe eines Spek photometers ergibt sich allerdings, dass das Abs tionsspektrum der Pikrinsäure dem der Silikomo dänsäure bedeutend ähnlicher ist als das Spekt des Kaliumchromats:

Lichtdurchlässigkeit von Silikomolybd säure, Pikrinsäure und Kaliumchromat verschiedenen Spektralbereichen[1]). (dest. Wasser = 100 %.)

Wellenlänge in mμ	Silikomolybdän-säure	Pikrin-säure	Kali chro
434	3.0 %	3.0 %	3.
463	44 %	47 %	3
494	89 %	88 %	8
530	96 %	90 %	9
572	96 %	91 %	9
619	96 %	94 %	9
666	97 %	95 %	9
729	99 %	97 %	10
750	100 %	98 %	10

So kommt auch Steffens (1930) in der Frage Brauchbarkeit von Vergleichslösungen zu dem Er nis, dass die Pikrinsäure mit einem ganz schwach Grünliche übergehenden Farbton sich mit der F des Silicomolybdats weit besser vergleichen lässt mit einer Kaliumchromatlösung.

Reinigung und Trocknung der Pikrinsäure: Schwierigkeit, reine und trockne Pikrinsäure von theoretischen Zusammensetzung zu erhalten, hat kanntlich zu manchen Fehlern in der Bestimm der Kieselsäure geführt. So wird in der Original schrift von Diénert und Wandenbulcke (1923) Menge von 36.9 gm. Pikrinsäure als Aequivalent 25 mg. SiO_2 angegeben, während eine wiederh Nachprüfung ergeben hat, dass das Aequivalent sächlich 25.4—25.6 mg. Pikrinsäure beträgt. (K

[1]) Die Messungen wurden mit dem Zeiss'schen frichphotometer ausgeführt. Die angegebenen Wel längen bedeuten daher kein eigentlich monochromatis Licht, sondern den sog. "Wirksamen Filterschwerpu eines Spektralbereiches von im Mittel 45 mμ Br (H. Wattenberg und H. Meyer).

ucas 1928, Robinson und Kemmerer 1930, wicz und Blinov (1933), Wattenberg und). Wenn man eine chemisch reine "Analysen- verwendet, so wird es im allgemeinen nur dig sein, die Pikrinsäure im Vacuumex- r einige Tage zu trocknen[1]).

e ein geeignetes Präparat nicht erhältlich sein, tet man sich auf folgende Weise reine Pikrin- 40 Gramm Pikrinsäure werden in 100 c.cm. auf dem Wasserbad gelöst. Die heisse Lösung rch einen Büchnertrichter filtriert, wobei man sser möglichst zurücklässt. Dann wird das zum Teil unter vermindertem Druck abge- bis sich wieder Wasser in dunklen Tropfen det. Von diesen Tropfen wird dekantiert und st des Benzols im Vacuum entfernt, bis die ure trocken ist. Die letzten Spuren von werden unter vermindertem Druck auf dem bad beseitigt. Abgewogene Mengen dieses ts werden in Glasröhren eingeschmolzen und zum Gebrauch aufbewahrt (Thompson und n 1933).

ellung einer Silikatstandardlösung: Wenn er kolorimetrische Vergleich in weitaus den Fällen mit Hilfe der Pikrinsäurelösung vor- nen werden wird, so ist doch gelegentlich eine le durch eine Silikatlösung von genau bekann- halt erwünscht. Man kann zu diesem Zweck ufliche Natriumsilikatlösung verdünnen und quantitative gewichts-analytische SiO_2-Be- ngen deren Gehalt ermitteln. Bedeutend ein- und auch genauer kommt man jedoch zu andardsilikatlösung, indem man eine gewogene reinsten, gepulverten und geglühten Quarzes a der fünffachen Menge wasserfreien Natrium- ts im Platintiegel schmilzt und die Schmelze lliertem Wasser auflöst. Natürlich muss man eselsäuregehalt des verwendeten Natrium- ts in einer gesonderten Probe kolorimetrisch nen und berücksichtigen[2]).

loide" und "kristalloide" Kieselsäure. erschiedenen Autoren wird zwischen kolloider stalloider (d. h. als Silikat-Ion vorhandener) ure unterschieden und angegeben, dass nur ere durch Molybdat-Methode bestimmbar ist T und Wandenbulcke 1923, Harman 1927, n und Kemmerer 1930). Es werden auch n angegeben, um die kolloide SiO_2 in wahre zu bringen (Kochen unter Zusatz von 0.4 gm. f 100 c.cm.).

an sowie Robinson und Kemmerer schliessen Vorhandensein von kolloider, nicht erfass- barer SiO_2 im wesentlichen daraus, dass in verhältnismässig konzentrierten Lösungen (0.5 gm. SiO_2 pro Liter) nur ein Teil der vorhandenen SiO_2 kolorimetrisch wiedergefunden wird, wenn das Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ den Wert 1 : 1 unterschreitet, wenn also weniger Alkali zugegen ist, als notwendig wäre, um die Kieselsäure als Salz zu "binden" und damit in Silikat-Ion überzuführen.

Dieser Erklärung widerspricht aber der Befund derselben Autoren, dass bei (mässiger) Verdünnung der nicht erfassbare Anteil gleichbleibt, während man ein Anwachsen infolge Hydrolyse erwarten sollte, noch weniger lässt sich damit die Angabe von Harman vereinen, dass in sehr verdünnter Lösung nunmehr die gesamte SiO_2 kolorimetrisch wirksam wird. Man hat sogar festgestellt, dass es bei starker Verdünnung, d. h. bei Konzentrationen, wie sie im Meere vorkommen, von 0.5—2 mg. Si/Liter, gleichgültig ist, ob ein 20-facher Überschuss von Alkali oder ob überhaupt kein Alkali vorhanden ist. Es wurde nämlich die theoretische Menge Kieselsäure gefunden, auch wenn die Silikatlösung vorher mit einem Überschuss an Schwefelsäure versetzt war. In letzterem Fall muss aber sämtliche Kieselsäure in kolloider Form vorgelegen haben.

Man nimmt heute doch wohl überhaupt allgemein an, dass in verdünnten wässrigen sog. Silikatlösungen, wenn sie nicht sehr viel Alkali enthalten, praktisch alle Kieselsäure als Kolloid vorliegt, das durch die OH-Ionen vor dem Ausflocken geschützt wird. Je stärker verdünnt die Lösung ist, desto beständiger wird sie. Die Befunde der oben genannten Autoren lassen sich vielleicht so erklären, dass in den verhältnismässig konzentrierten Lösungen bei unzureichendem Alkaligehalt die kolloide, sol-artige Kieselsäure gröber dispers geworden, also teilweise koaguliert ist und dadurch ihre chemische Reaktionsfähigkeit verloren hat.

einwandfrei erwiesen sich z. B. die reinsten e von Kahlbaum, Merck und Baker Co. Sie n aber z. T. 10—15 % Wasser (Robinson und er 1930).

h brieflicher Mitteilung hat King die besten gen mit Natriumsilicofluorid als Standard gemacht. Na_2SiF_6 in einem Liter dest. Wasser gelöst, ergibt ndard von 10 mg. SiO_2/Liter. Der Standard ist he neu anzusetzen.

6. Kolorimetrierung mit dem "Pulfrich"-Photometer.

Für den Fall, dass die Farbmessung mit dem Pulfrichphotometer (von Zeiss) vorgenommen wird, muss auf eine besondere Eigentümlichkeit hingewiesen werden, die bei der Bestimmung der Kieselsäure auftritt. Bei der Messung von Silikatlösungen verschiedener Konzentration findet man nämlich, dass bei Mengen über etwa 500 mg./m.^{3} die Proportionalität Lichtabsorption/Silikatgehalt aufhört. Man darf daraus jedoch nicht auf eine Ungültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes schliessen, die ja auch bei derartig geringen Konzentrationen kaum zu erwarten wäre. Die Abweichung von der Linearität liegt vielmehr daran, dass bei der Silikatbestimmung mit dem Pulfrichphotometer ein Wellenlängenbereich benutzt wird, in dem eine Absorptionskante liegt, d. h. die Lichtabsorption im Filterbereich nicht konstant ist. In solchen Fällen, die übrigens verhältnismässig selten vorkommen, muss man sich ein für alle Mal eine Eichkurve herstellen. Diese Eigenart

des Pulfrich-Photometers haben offenbar auch Robinson und Spoor (1936) und Strohecker, Vaubel und Breitwieser übersehen und werden daher zu der Folgerung geführt, dass Farbe und Konzentration nicht linear proportional sind.

III. Nitrit.

A. Allgemeine Vorschrift.

Reagenzien:

Sulfanilsäure.

1 gm. Sulfanilsäure wird durch Erwärmen in einer Mischung von 15 c.cm. Eisessig + 15 c.cm. Wasser gelöst und darauf unter dauerndem Rühren mit 270 c.cm. Wasser verdünnt.

α-Naphthylamin.

0.2 gm. α-Naphthylamin wird mit 40 c.cm. Wasser gekocht. Die farblose Lösung giesst man von dem blauvioletten Rückstand ab und versetzt sie mit einer Mischung von 15 c.cm. Eisessig + 285 c.cm. Wasser.

Vor dem Gebrauch werden gleiche Teile der beiden Lösungen zusammengegossen und 4 c.cm. davon zu 100 c.cm. der Wasserprobe gegeben. Die Mischung der beiden Lösungen soll möglichst farblos sein. Durch eine geringe Färbung werden zwar prinzipiell keine Fehler hervorgerufen, da die durch das Reagenz bedingte Eigenfärbung durch die Art der Kolorimetrierung eliminiert wird, doch leidet die Empfindlichkeit des Nachweises darunter. Man ersetzt dann die Naphthylaminlösung durch eine frische.

Nitritstandardlösung.

a) *Stammlösung.* Man löst 1.099 gm. Silbernitrit in 100—200 c.cm. heissem Wasser und fällt das Silber durch Zugabe von etwa 1 gm. Natriumchlorid, das in ungefähr 25 c.cm. Wasser gelöst ist. Dann wird auf genau 500 c.cm. verdünnt. Das ausgefallene Chlorsilber ballt sich nach einiger Zeit zusammen und setzt sich auf dem Boden ab. Diese Stammlösung hält sich 3—4 Monate ohne wesentliche Zersetzung, besonders wenn man etwas Chloroform hinzufügt [Rakestraw 1936].

b) *Gebrauchslösung.* 5 c.cm. der Stammlösung werden zu 1000 c.cm. mit dest. Wasser, das über Natronlauge oder Baryt destilliert ist, verdünnt. Diese Lösung hält sich 1—2 Tage. 1 c.cm. der Gebrauchslösung auf 100 c.cm. verdünnt ergibt einen Standard von 10 mg. Nitrit-Stickstoff pro m.³.

Bei der Herstellung einer Nitritstandardlösung kann man auch vom Natriumnitrit ausgehen. Auf Grund von massanalytischen Bestimmungen von Lösungen von $NaNO_2$ und $AgNO_2$ kommt Kalle (1937) zu dem Ergebnis, dass Natriumnitrit (*pro analysi*, Kahlbaum) für den Standardansatz dem Silbernitrit durchaus gleichwertig ist. In einem verschlossenen Wägegläschen werden 1—2 gm. Natriumnitrit genau ausgewogen und in einem Messkolben zu 500 c.cm. dest. Wasser gelöst. Von dieser Lösung wird durch entsprechendes Verdünnen mit dest. Wasser eine Lösung hergestellt, die 0.04926 gm. $NaNO_2$ d. h. 10 mg. N i Liter enthält.

Ansatz der Analyse.

Man versetzt die Proben möglichst sofort nach de Sammeln mit den Reagenzien und kann mit de Kolorimetrieren bis zu passender Gelegenheit warte da die Farbe sich bis zu 4—5 Tagen konstant hä Passende Standardlösungen werden wie immer z gleicher Zeit angesetzt. Die mit dem Reagenz ve setzten Proben werden im Dunkeln aufbewahrt. I die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf d Empfindlichkeit der Reaktion hat, darf man nic zu schnell kolorimetrieren, da zu Anfang die kältere Proben in der Farbentwicklung zurückbleiben. D Salzgehalt hat keinen Einfluss auf die entstehen Farbe.

Blindwert.

Reinstes dest. Wasser soll nicht mehr als 0.3 m Nitrit-Stickstoff pro m.³ aufweisen. Ein Nitritgeha der Blindprobe stammt nicht wie beim Phosphat a den Reagenzien sondern fast immer aus dem des Wasser. Infolgedessen muss die Korrektur für d Nitritfarbe in der Blindprobe anders als beim Ph phat vorgenommen werden. Die Blindprobe wi z. B. mit einer nominell 1 mg. Nitrit-Sticksto enthaltenden Standardlösung verglichen, die demnac $1 + x$ mg. Nitrit enthält, wenn die in dest. Wass vorhandene Nitritmenge x mg. pro m.³ beträgt. Dur Vergleich der beiden Proben ist die Menge x ohn weiteres zu ermitteln. Um diese Menge also ist jed angesetzte Standard stärker als der zugesetzte Menge Nitrit entspricht.

B. Anmerkungen.

1. Aufbewahrung der Proben.

Früher nahm man an, dass der Nitritgehalt de Seewassers besonders schnellen Veränderungen unte worfen sei, weil sich in den untersuchten Prob merkwürdige unregelmässige Nitritgehalte zeigte Aus neueren Untersuchungen besonders von Rak straw (1936), Cooper (1933) und Kalle (1937) fol jedoch, dass gerade das Nitrit im Seewasser verhältn mässig geringen Änderungen bei der Aufbewahrun unterworfen ist, und dass die sprunghaften Veränd rungen von Ort zu Ort keine Analysenfehler sind, so dern den Tatsachen entsprechen. Bei der Aufbewah rung der Nitritproben ist deshalb die Gefahr ein Veränderung nicht grösser als z. B. bei der Aufbewah rung von Phosphatproben.

2. Dimethyl- und Diaethyl-α-Naphthylamin.

Germuth (1929) hat an Stelle von Alphanaph thylamin dessen Dimethylderivat empfohlen, weil e unter anderem absolut beständig gegen Licht se Cooper (1933), der das Reagenz geprüft hat, konnt keinerlei Vorteile gegenüber dem Gebräuchliche finden. Ausserdem ist es bedeutend teurer un schwieriger rein zu erhalten als das α-Naphthylamin Dagegen soll nach Rakestraw (1936) das Äthylderiva eine etwas beständigere Farbe als das gebräuchlich Reagenz geben; doch bedarf diese Feststellung woh noch weiterer Nachprüfung.

dol-Methode.

LLE (1937) benutzt seit Jahren mit bestem Erfolg de Methode: zu 50 c.cm. Seewasser werden gefügt 0.1 c.cm. Indollösung (0.05 gm. Indol auf m. 96 % Alkohol) und 2 c.cm. Schwefelsäure . H_2SO_4 + 2 Vol. aqua dest.). Nach 15 Minuten ch der blaustichig rote Farbton voll entwickelt leibt etwa $^3/_4$ Stunde konstant. Innerhalb dieser nuss die Messung vorgenommen werden, da die bei längerem Stehenlassen langsam schwächer Die Reaktion ist von der Temperatur ebenso om Salzgehalt praktisch unabhängig, sodass r keine Korrekturen notwendig sind. Die Gegen-

chemischer Stoffe wie $\frac{m}{1000}$ Lösungen von nnitrat, Eisensulfat, Eisenalaun und Kupfer- beeinflussen die Entwicklung der Farbe nicht. Empfindlichkeit dieser Methode ist etwa ein so gross wie die bei der Bestimmung nach S-Ilosvay, die Indolmethode ist daher mit l zu verwenden für Untersuchungen in Gebieten nicht zu niedrigem Nitritgehalt, von etwa mg. N/m.^{3}, z. B. in küstennahen Gewässern.

IV. Nitrat.

geringen Mengen Nitrat im Seewasser — die ntrationen schwanken zwischen etwa 300 mg. fenwasser bis unter 5 mg. Nitrat-Stickstoff/m.^{3} fordern besonders empfindliche Methoden. So B. das Bruzinverfahren nicht anwendbar, weil t auf erheblich höhere Nitratkonzentrationen cht.

Verfahren zur Bestimmung des Nitrates im sser beruhen auf Oxydationen von ungefärbten dungen zu gefärbten, und zwar in einer Lösung nzentrierter Schwefelsäure. Im Gegensatz zum Nitrit, das schon in sehr verdünnter Säure- reaktionsfähig wird, stellt sich nämlich der tionsvorgang beim Nitrat erst in konzen- r Schwefelsäure ein. Das Arbeiten mit solchen gen bringt naturgemäss erhebliche Nachteile h. So erwärmt sich das Seewasser beim Zusatz eagenzlösung stark, wodurch Unregelmässig- im Reaktionsverlauf entstehen können. Ferner n auf ein säurefestes Glasmaterial und auf chtungsgefässe ohne Kittstellen angewiesen. dem kann man wegen der Erwärmung der g schlecht Ansätze machen, die grösser als c. m. sind, sodass man nicht wie bei anderen ren die Empfindlichkeit durch Veränderung chichtdicke steigern kann.

allen diesen Gründen haben sich viele Forscher mit der Nitratbestimmung befreunden können. ist bei diesen Bestimmungen mehr noch als n bisher besprochenen notwendig, sich einer- genauestens an die Vorschriften zu halten, rseits aber auch selbst kritisch allen Störungs- n nachzugehen.

Es sind hierzu 2 Verfahren in der Meereskunde im Gebrauch, die beide offenkundig in der Hand von geübten Beobachtern gute Resultate geben. In der Limnologie dagegen sind ausser den beiden unten beschriebenen Verfahren auch die Diphenylamin- und die Bruzinmethode im Gebrauch, da es sich in den Süsswasserseen häufig um erheblich grössere Nitratmengen handelt als im Meere (private Mitteilung von Herrn Dr. Ohle, Plön).

Im folgenden wird das Strychninverfahren, das 1926 von Harvey in die Meereskunde eingeführt wurde, mit einigen Verbesserungen von Cooper (1932) und Rakestraw[1]) wiedergegeben. Die Nitratbestimmung mit Hilfe von Diphenylbenzidin wird in der Originalvorschrift von Atkins (1932) mit einigen Bemerkungen von St. Gripenberg (Helsingfors) gebracht.

Bereitung nitratfreier Schwefelsäure.

Da für beide Verfahren reinste Schwefelsäure, die vollständig frei von Salpetersäure und Salpetriger-Säure ist, benötigt wird, soll zunächst deren Bereitung beschrieben werden. Wenn irgend möglich, geht man von Schwefelsäure aus, die nach dem Kontaktverfahren hergestellt ist. Mit dieser wird zunächst eine kleine Probe des betreffenden Reagenzes angesetzt, um festzustellen, ob sie nicht schon ohne weitere Vorbehandlung brauchbar ist. Ist dieses nicht der Fall, d. h. ist das Reagenz gefärbt, oder gibt es schon mit dest. Wasser eine merkliche Farbe, so befreit man die Schwefelsäure von den Stickoxyden mit folgenden Behandlungen: 1. Man erhitzt die Schwefelsäure mit einigen Kristallen von Ammoniumsulfat etwa 2 Std. bis zum starken Rauchen (etwa 300°). Auf diese Weise werden die Oxydationsprodukte des Stickstoffes fast vollständig entfernt. 2. Während in vielen Fällen das Erhitzen mit Ammoniumsulfat genügen wird, kann man für besonders hohe Anforderungen die letzten Spuren von Nitrat entfernen, indem man in die kalte Schwefelsäure unter Umrühren einige Bläschen Schwefelwasserstoff einleitet, sodass gerade eine sichtbare Trübung von Schwefel entsteht. Der Schwefelwasserstoff muss sorgfältig mit Wasser gewaschen sein um zu verhindern, dass Spuren von Eisen in die Säure gelangen. Anstatt Schwefelwasserstoff einzuleiten, kann man auch einige Tropfen verdünnter reiner Ammoniumsulfidlösung hinzufügen. Dann wird die Säure auf einer Heizplatte mehrere Stunden so stark erhitzt, dass sie raucht, während der ausgefallene Schwefel vollständig verschwunden ist.

Strychnin-Methode.

Bereitung des Reagenzes.

Ungefähr 100 gm. reinstes granuliertes Zink wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, darauf mit verdünnter Sublimatlösung behandelt, bis es blank

[1]) Herr Rakestraw hat die von ihm ausgeführten Verbesserungen dieser Methode, die noch nicht veröffentlicht sind, für diesen Bericht dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

amalgamiert ist, und schliesslich mit dest. Wasser abgespült. Das amalgamierte Zink wird in einem Kolben von etwa 1.5 Liter Inhalt mit etwa 100 c.cm. Wasser und 2 gm. Strychninsulfat versetzt und auf einem Wasserbad erhitzt, wobei man möglichst verhindert, dass Luft hinzutreten kann. Von Zeit zu Zeit werden je etwa 50 c.cm. konzentrierte Salzsäure zugesetzt, im ganzen etwa 200 c.cm. Nach etwa 36 stündigem Erhitzen, welches unterbrochen werden kann, bekommt die Lösung gewöhnlich eine schwach olivgrüne Farbe, welche die Beendigung der Reduktion anzeigt. Nach dem Abkühlen gibt man langsam und portionsweise 6—800 c.cm. konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Diese Operation wird am besten im Freien oder unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen, da dabei grosse Menge Salzsäuregas entweichen. Nach ein paar Tagen hat sich das Zinksulfat abgesetzt und man kann die klare Lösung in saubere Flaschen abziehen.

Rakestraw macht auf folgende Punkte aufmerksam, die für die Erlangung eines guten Reagenzes von grosser Wichtigkeit sind.

1. Die reduzierte Strychninlösung soll nicht zu sehr verdünnt sein, wenn die Schwefelsäure zugegeben wird. Ist die Menge wesentlich grösser als zu Beginn (etwa 100 c.cm.), so öffnet man die Flasche für einige Zeit, um die Lösung verdampfen zu lassen.

2. Sehr wichtig ist es, den Zutritt des Luftsauerstoffes im Moment des Zugiessens der Schwefelsäure zu vermeiden: die Flasche, in der die Verdünnung stattfindet, wird vorher mit Kohlensäure oder Stickstoff gefüllt. Die Schwefelsäure wird unter starker Kühlung des Kolbens möglichst schnell hinzugefügt. Statt Kohlensäure oder Stickstoff einzuleiten, kann man auch den Kolben mit Wasserdampf füllen, indem man etwas Wasser auf den Boden der Flasche giesst und zum Sieden erhitzt.

3. Vor dem Zugeben der Schwefelsäure soll die Strychninlösung vollständig farblos sein. Eine vorhandene grünliche Farbe wird durch eine erneute Zugabe von etwas Salzsäure und die dadurch entstehende starke Wasserstoffentwicklung zerstört.

4. Während des Reduktionsvorganges ist die Lösung sehr empfindlich gegen die Luft, selbst gegen Nitrat.

Farbstandardlösung.

Während Harvey ursprünglich als Vergleichs-Standard eine Farbenreihe benutzte, die aus Tuschfarben oder ähnlichem Gemisch war, schlägt Cooper (1932) eine Lösung von Safranin (Grübler) in Wasser vor, eine 0.0008 %ige Lösung entspricht etwa der Farbe, die von einem guten Reagenz mit 90—130 mg. Nitratstickstoff/m.³ hervorgerufen wird. Von Rakestraw wird eine Lösung von Methylorange in n/100 Salzsäure empfohlen.

Ansatz und Farbvergleich.

Die Gefässe, die für den Ansatz der Analysen verwendet werden, müssen sehr sorgfältig geprüft werden, bzw. vorbehandelt werden, damit man sicher ist, dass sie keine oxydierenden Substanzen abgeben. Man dämpft sie am besten mit Wasserdampf aus (Rakestraw) und setzt in sämtlichen Gefässen e... Probe mit dest. Wasser an, um ihre Eignung für ... Bestimmung festzustellen.

Zur Analyse werden 5 c.cm. Seewasser in ... Probefläschchen abgegossen und 5 oder 6 c.cm. ... Reagenzes zugegeben. Die Abmessung der Stryc... ninlösung geschieht am besten mit Hilfe von Gl... spritzen, wie sie in der Medizin verwendet werd... (Krogh 1935). Durch eine Arretiervorrichtung w... dafür gesorgt, dass immer dieselbe Menge Reage... aufgesogen wird. Nach Zugabe des Reagenzes wi... vor dem Aufsetzen des Stopfens sorgfältig um... schüttelt, bis alles gut durchmischt ist. Nach et... 8—24 Std. kann die Farbe verglichen werden. I... Proben müssen vor Licht geschützt werden, da ... rote Farbstoff dadurch schnell ausbleicht. Im Dunk... regeneriert sich allerdings die Farbe wieder. Stärk... Temperaturunterschiede sollen vermieden werd... Der Farbvergleich kann mit einem Duboscq Ko... rimeter vorgenommen werden oder bequemer na... dem Vorgang von Harvey durch unmittelbaren V... gleich der Farbe in 4-eckigen Fläschchen (Parfü... fläschchen) mit einem Farbsatz, der in den gleich... Flaschen angesetzt ist. Der Farbsatz wird durch e... Anzahl Proben mit bekanntem Nitratgehalt geeic... Die Farbe ist bei höheren Konzentrationen nic... mehr dem Nitratgehalt proportional. Überhaupt ka... Gehalt über 100 mg./m.³ auf diese Weise erst na... Verdünnung gemessen werden. Hierfür ist Ob... flächenwasser geeignet, das sehr nitratarm ist, wo... der noch vorhandene Nitratgehalt bei der Berechnu... zu berücksichtigen ist (Rakestraw). x sei d... unbekannte Gehalt des Seewassers, s sei der Geha... des Seewassers, das zur Verdünnung dient, R sei d... gefundene Nitratgehalt, im verdünnten Wasser. Da... gilt für eine Verdünnung:

$$1:1,\ x = 2\,\mathrm{R} - s$$
$$1:4,\ x = 5\,\mathrm{R} - 4s$$
$$1:9,\ x = 10\,\mathrm{R} - 9s$$

Störung durch organische Substanzen.

Enthält das Wasser viel Plankton, so kann ... Methode unanwendbar werden, falls man das Plankt... nicht vorher entfernt. Man prüft in zweifelhaft... Fällen die Zuverlässigkeit der Resultate dadur... dass man bekannte Mengen Nitrat zu der Wass... probe zusetzt und feststellt, ob der Farbzuwachs d... zugesetzten Menge entspricht. Von der organisch... Substanz kann man das Seewasser befreien entwed... durch Zentrifugieren oder durch Filtrieren dur... ein quantitatives Papierfilter (z. B. Blauband v... Schleicher und Schüll) oder durch Filtration dur... Membran oder Zella-Filter (Membran-Filter-Gese... schaft). Man hat sich beim Filtrieren davon zu üb... zeugen, dass die Filter kein Nitrat abgeben.

Diphenylbenzidin-Methode.

W. R. G. Atkins hat 1932 das Diphenylbenzid... als Nitrat-Reagenz in die Meereskunde eingeführ... nachdem es Letts und Rea (1914) als dem Diphenyl... min überlegen empfohlen hatten. Zweifellos ist d...

ylbenzidin empfindlicher als das Diphenyl- doch scheinen die unregelmässigen Resultate, TTS und Rea zur Ablehnung des letzteren , durch geeignete Massregeln vermieden wer- können (Smith 1917). Für Seewasser ist das ylamin offenbar bisher nur einmal im Schwar- eere benutzt worden, dagegen wird es, wie t, häufig in der Limnologie angewendet, wenn he Nitratgehalte zu erwarten sind. Ein Vorteil phenylbenzidins gegenüber dem reduzierten in ist die Unempfindlichkeit der erzeugten bung gegen Licht.

ellung des Reagenzes.

liches Diphenylbenzidin wird aus siedendem umkristallisiert. Da bisweilen das käufliche at von schlechter Qualität ist, sei erwähnt, ine brauchbare Darstellungsmethode von YROL und Muraour (1914) angegeben ist. 0.004 gm. Diphenylbenzidin werden in 100 konzentrierter reinster Schwefelsäure (Her- siehe oben) gelöst. Während des Lösungs- es muss stark geschüttelt werden, bis die Spuren des festen Stoffes verschwunden sind, eine homogene Flüssigkeit entsteht.

z der Analysen.

.cm. Seewasser werden mit 6 c.cm. der reinen elsäure versetzt und abkühlen gelassen. Dann 1.5 c.cm. des Diphenylbenzidin-Reagenzes zt und gut durchmischt. Volumverhältnisse sehr genau eingehalten werden, da die Farbe von dem Verhältnis des Wassers zur Säure t. Auch bei der Abmessung dieser Lösung man sich am besten der erwähnten Glasprit- ringe-Pipettes). Es ist dafür Sorge zu tragen, ie Temperaturverhältnisse möglichst gleich- sind. Nach 20—24 Stunden wird mit einer rd-Farbenreihe verglichen, die aus einer Lösung digosulfosäure in 50 %igem Alkohol bereitet r Farbvergleich kann in ähnlicher Art und wie bei der Strychnin-Methode gemacht werden. das Pulfrich-Photometer von Zeiss ist mit verwendet worden.

ss des Nitrits.

hl bei der Strychnin- wie bei der Diphenyl- n-Methode werden die Nitrite mit erfasst, e durch Nitrit erzeugte Farbe ist nicht äquiva- r durch Nitrat erzeugten, da ein Teil der igen Säure durch die Erwärmung beim Zusatz wefelsäure zerstört wird, bzw. entweicht. Wie ieser Anteil ist, hängt von der Erwärmung n der Schnelligkeit der Abkühlung ab. Man nit etwa 30—40 % Verlust rechnen. Da aber ere der Nitritgehalt sehr klein im Verhältnis tratgehalt ist ($^1/_{20}$—$^1/_{100}$), spielt diese Unsicher- ine wesentliche Rolle gegenüber den übrigen quellen.

V. Ammoniak.

Die Tatsache, dass z. Z. 3 Methoden zur Ammoniakbestimmung im Seewasser im Gebrauch sind, beweist, dass es noch nicht gelungen ist, ein allseitig befriedigendes Verfahren wie etwa bei der Phosphorsäure- oder Kieselsäure-Bestimmung, zu schaffen. Die Schwierigkeiten bestehen darin, dass bei der bisher einzig bekannten kolorimetrischen Reaktion mit Nesslers Reagenz in stark alkalischer Lösung gearbeitet werden muss. Infolgedessen würden beim direkten Zusatz dieses Reagenzes zwischen Seewasser die Erdalkalien ausfallen und eine Kolorimetrierung verhindern. Diese Schwierigkeit kann nun auf 2 Arten überwunden werden [Buch (1915) und Witting (1914), Wattenberg (1929)], durch die jedoch eine Komplizierung der Methode in Kauf genommen werden muss. Ein 3. Verfahren zur Ammoniakbestimmung schliesst an die alte Destillationsmethode an, vermeidet jedoch deren Nachteile (Krogh 1934).

Ausfällungsmethode.

Bei diesem Verfahren, das 1914 von Buch—Witting in die Meereskunde eingeführt wurde, werden vor dem Zusatz des Nesslerschen Reagenzes durch Bariumchlorid und Karbonatgehalte alle Ionen ausgefällt, die mit Nessler eine Trübung geben könnten. Ein besonderer Vorzug des Verfahrens ist es, dass es auch in denjenigen Fällen klare leicht kolorimetrische Lösungen gibt, in denen das Seewasser durch Plankton und andere feste Partikelchen getrübt ist, da diese mit dem Niederschlag niedergerissen werden.

Reagenzien:

Nesslers Reagenz.

Man löst 6 gm. Mercurichlorid in 50 c.cm. ammoniakfreiem Wasser von 80° C. in einer Porzellanschale, fügt 7.4 gm. Jodkalium in 50 c.cm. Wasser gelöst hinzu, lässt erkalten, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht dreimal durch Dekantation mit je 20 c.cm. kalten Wassers, um alles Chlorid möglichst zu entfernen. Nun fügt man 5 gm. Jodkalium hinzu, wobei auf Zusatz von wenig Wasser das Mercurijodid in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung spült man in einen 100 c.cm. Kolben, fügt 20 gm. NaOH, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser auf 100 c.cm. Hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt, so hebert man sie sorgfältig in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

Einfacher wird das Reagenz nach Robinson und Wirth bereitet: 115 gm. Sublimat und 80 gm. Kaliumjodid werden zu 500 c.cm. Wasser gelöst und dazu 500 c.cm. sechsfache normale Natronlauge gegeben.

Bariumchloridlösung.

200 gm. Bariumchlorid ($BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) werden in etwa $1^1/_3$ l. Wasser zum Sieden erhitzt und soweit eingedampft, dass 1 Liter Flüssigkeit resultiert. Auf diese Weise werden die ev. vorhandenen Ammoniakspuren entfernt.

Karbonatlauge.

200 gm. Natriumhydroxyd und 69 gm. Natriumbikarbonat werden in der gleichen Art wie beim Bariumchlorid beschrieben, in einem l. Wasser gelöst.

Ansatz der Analysen.

In möglichst schlanke Flaschen von etwa 300 c.cm. Inhalt werden 250 c.cm. der Wasserprobe eingefüllt und 10 c.cm. Bariumchlorid sowie 20 c.cm. Karbonatlauge zugesetzt und darauf zunächst öfter umgeschüttelt, da sich dann der Niederschlag besser absetzt. Bei niederen Salzgehalten nimmt man dementsprechend weniger Reagenzien, z. B. bei Cl = 11 ‰ 5 c.cm. Bariumchlorid und 10 c.cm. Lauge. Im allgemeinen kann man die über dem Niederschlag stehende Lösung nach zwei Tagen klar abziehen. Das untere Ende des als Heber dienenden, etwa 2 mm. weiten Glasrohres wird kurz nach oben umgebogen, um Aufwirbelung des Niederschlages zu verhindern. Das Abhebern geschieht am sichersten dadurch, dass man von der Lösung in eine zweite saubere, leere Flasche 95 c.cm. (Marke) herübersaugt.

Nach Buch und Witting soll die Farbe mit Nessler unter 50 mg. Ammoniak-Stickstoff/m.³ unabhängig von der Ammoniak-Konzentration sein, sodass in diesem Gebiet eine Kolorimetrierung unmöglich ist. Die Autoren setzen daher jeder Probe soviel Ammonchlorid-Lösung zu, dass der Gehalt um 50 mg./m.³ erhöht wird, um auf diese Weise aus dem unempfindlichen Gebiet herauszukommen. Nach Robinson und Wirth soll diese merkwürdige Erscheinung an dem von Buch und Witting verwendeten Nesslerschen Reagenz, das nach der Vorschrift von Raben bereitet war, liegen, und bei der Verwendung des oben aufgeführten Reagenzes von Treadwell nicht auftreten. Die Befunde der verschiedenen Autoren lassen sich auch nicht durch die Art der Kolorimetrierung erklären, da sie nach dem gleichen Prinzip, nämlich nach dem Spektro- bzw. dem Zeiss'schen Pulfrich-Photometer arbeiteten.

Robinson und Wirth verwenden bei dieser Fällungsmethode mit Erfolg das Pulfrich-Photometer. Es muss dabei eine Eichkurve aufgenommen werden, da das Beer'sche Gesetz keine Gültigkeit hat. Sie wird aufgestellt mit Hilfe von ammoniakfreiem Seewasser, dem bekannte Mengen NH_3 zugesetzt werden. So können nach Ablesung der Durchsichtigkeit die NH_3-Werte direkt der Eichkurve entnommen werden. Die Verfasser erzielen mit dieser Methode eine Genauigkeit von $\pm$ 1 mg. NH_3—N/m.³ im Bereich von 1—50 mg./m.³.

Weinsäure-Methode.

Diese Methode wurde 1929 von Wattenberg angegeben, nachdem bereits seit langem ein ähnliches Verfahren für die Analyse des Trinkwassers auf Ammoniak benutzt wurde. Der Zusatz von Weinsäure oder von Seignettesalz zum Seewasser verhindert durch Komplexbildung das Ausfallen eines Niederschlages bis zu einem gewissen Grade beim Zusatz von Nessler-Reagenz, sodass eine Kolorimetrierung möglich ist. Das Verfahren ist von verschiedenen Autoren angewandt worden (Braap und Klem 1931, Robinson und Wirth 1934, Coo 1933), die z. T. verschiedene kleinere Modifikatio des ursprünglichen Verfahrens empfehlen, da sie r der Originalvorschrift nicht in allen Fällen eine kl Lösung erhielten.

Reagenzien:

1. Seignettesalzlösung. 300 gm. $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H$ (Kaliumnatriumtartrat) werden in etwa $1^1/_2$ l. de Wasser gelöst und auf ein Volum von 1 l. eingekoc Dann setzt man sofort einen Stopfen mit ein U-Rohr auf, das mit schwefelsäuregetränktem Bi stein gefüllt ist, um den Zutritt von Ammoniak a der Luft zu verhindern.

2. Natronlauge. 200 gm. Natriumhydroxyd Analyse) werden in $1^1/_2$ l. dest. Wasser gelöst, ebe falls auf 1 l. eingedampft, und wie vorher geg Luftammoniak geschützt. Das Eindampfen nim man am besten in Rundkolben aus Jenaer Glas v unter Durchleiten von Luft, die zwei grosse U-Roh mit Bimsteinschwefelsäure passiert hat.

Ammoniakfreies Seewasser. Seewasser von ungefä gleichem Salzgehalt wie die zu untersuchend Proben wird mit der Hälfte seines Volumens de Wasser verdünnt und wieder auf das ursprüngli Volumen eingekocht. Eine entstandene Trübu beseitigt man durch Zusatz von möglichst wen 20 ‰iger dest. Salzsäure. Das verwendete Seewas soll planktonarm und frei von sonstigen Verun reinigungen sein. Am geeignetsten ist deshalb Tiefe wasser.

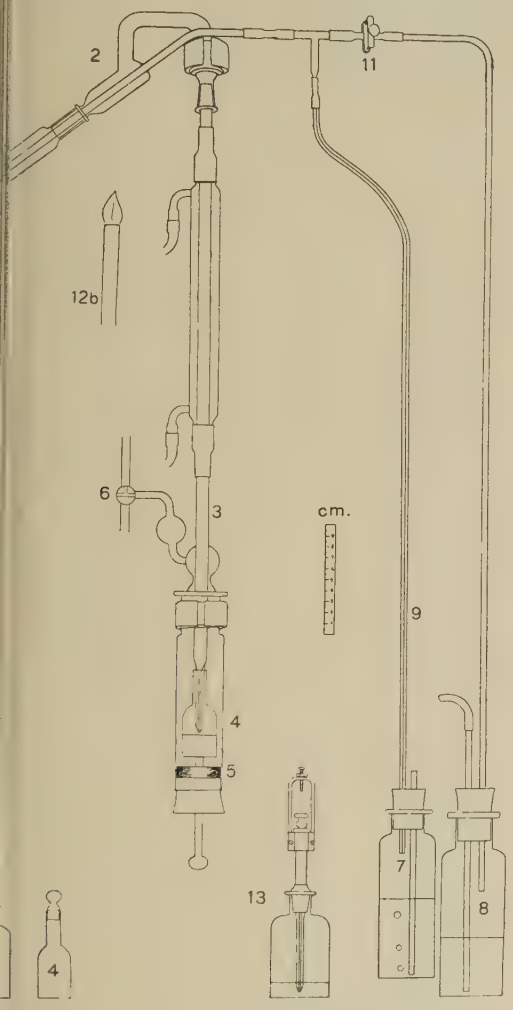
Ansatz der Analysen.

Zur Ausführung der Analysen werden 100 c.cm Seewasser (oder Vergleichslösung) mit 5 c.cm. de Seignettesalzlösung versetzt und dieses Gemis langsam unter dauerndem Umschütteln zu 10 c.cm der Natronlauge gegeben. Das Wasser muss vol kommen klar sein. (Giesst man umgekehrt die Lau zu dem Weinsäuregemisch, so entsteht eine Trübun die Lauge muss dauernd im Überschuss sein.) Nu werden 2 c.cm. Nessler-Reagenz zugefügt und nac $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in derselben Weise kolorimetriert, wi es beim Fällungsverfahren beschrieben ist. Doch i in diesem Falle keine künstliche Erhöhung de Ammoniakgehaltes nötig, da hier von den niedrigste Gehalten an die Gelbfärbung mit dem Ammoniak gehalt steigt, wie Buch spektrophotometrisch (Priva mitteilung) und der Verfasser kolorimetrisch fande Die untere Grenze der Nachweisbarkeit liegt je nac der Qualität der verwendeten Lösungen bei 5—1 mg. N/m.³.

Cooper hat eine geringe Änderung des Ansatze der Analysen vorgeschlagen, um mit grösserer Sicher heit klare Lösungen zu erhalten: In einem 350 c.cm Erlenmeyerkolben werden zu 100 c.cm. Seewasser bzw Standardlösung 4—4.5 c.cm. Tartratlösung gegeben und ausserdem in einem Becherglas zu 10 c.cm. de 20 ‰igen Natronlauge der Rest der Tartratlösung Das Seewasser wird dann in die Lauge gegosse

langsam, nachdem schneller und unter stän- Umschütteln. Schliesslich wird schnell 1.5 c.cm. hinzugetan. Nach 15—20 Minuten wird kolo- ert.

n Robinson und Wirth kann man die Lauge n mit Tartrat versetzten Wasser geben und



Destillationsapparatur für Ammoniak (Krogh). tillationskolben (50—100 c.cm. Inhalt). Mehrere mit Einheitsschliff von 11—14 mm. 2. Destillier- (1) und (2) aus Pyrex- oder Jenaer Glas. 3. Küh- s untere Ende von 2—3 cm. aus Kapillarrohr von 3 mm. mit Spitze von 0.1 mm. 4. Vorlage, mit pfen. 5. Halter für die Vorlage (aus einer Wasch- gefertigt). Durch den durchbohrten Gummistopfen n Glasstab mit Teller zum Aufsetzen der Vorlage. gekittete Metallring bei (5) verhindert das Einsau- s Stopfens. 6. Dreiwegehahn. 7. und 8. Wasch- mit Schwefelsäure. 9. Kapillarrohr von 0.1 mm· va 60—100 cm. Länge zum konstanten Lufteinlass. raubenquetschhahn. 12 a und b. Mikrogasbrenner. che mit Glasspritze für Hypobromit. 14. Pipetten- für 4 %ige Bromwasserstoffsäure. (Aus Biol. Bull. Woods Hole LXVII, 1.)

braucht nicht die umgekehrte Arbeitsweise der Orginalvorschrift zu beachten. Die Autoren fanden, dass ein Seewasser, welches bereits einen Tag gestanden hatte, eher zu Trübungen neigte als eine frisch geschöpfte Probe. Wie Braarud und Klem, hatten auch sie Schwierigkeiten, ein Standard-Seewasser nach der Vorschrift zu bereiten, ohne dass dieses beim Zusatz der Reagenzien zu Trübungen neigte. Sie verwenden daher "ammoniakfreies" Oberflächenwasser zum Ansetzen der Standardlösungen.

Destillationsmethode.

Das Prinzip der Methode von Krogh (1934) besteht darin, dass eine Probe des Seewassers schwach alkalisch gemacht wird und das Ammoniak im Vacuum mit etwa 5 c.cm. Wasser in schwache Säure destilliert wird, in der es nach Teorell mit Naphthylrot titriert wird. Die grossen Vorzüge des Verfahrens sind der geringe Bedarf an Seewasser (etwa 20 c.cm.) und seine grosse Genauigkeit ($\pm$ 2 mg./m.^{3}). Wir folgen der Originalvorschrift von Krogh.

Reagenzien:

Ammoniakfreies Wasser: Aus einem 2—3 Liter fassenden Rundkolben wird Leitungswasser oder destilliertes Wasser unter Zusatz von 1.5 gm. Kaliumpermanganat und 0.1 c.cm. Schwefelsäure destilliert[1]). Etwas Bimstein verhindert das Stossen der Flüssigkeit. Die mittlere Fraktion wird in einer Flasche aus Pyrex- oder Jenaer Glas aufgefangen. Um ganz sicher jede Verunreinigung durch die Luft zu verhindern, kann man während der Destillation einen CO_2- und NH_3-freien Luftstrom durch die Flasche leiten.

Bromwasserstoffsäure: 0.2 c.cm. einer 25 %igen Bromwasserstoffsäure wird zu 133 c.cm. ammoniakfreiem Wasser gegeben. Diese Lösung muss sorgfältig gegen Ammoniak geschützt werden, z. B. indem man die Luft zur Aufbewahrungsflasche nur durch ein mit Bimstein-Schwefelsäure gefülltes U-Rohr zutreten lässt.

0.25 n Natronlauge: 1 gm. NaOH wird in 100 c.cm. ammoniakfreiem Wasser gelöst.

Destillation (Vergl. Abb. 8).

Zu einer Bestimmung benötigt man soviel Seewasser, dass man 0.05 bis 2 γ NH_3-N erhält, bei einem normalen Meerwasser von 10—100 mg. N/m.^{3} also 20 c.cm. Diese Menge wird zunächst in einer Porzellanschale mit der Natronlauge titriert unter Verwendung von Kresolphthalein als Indikator (Umschlag bei pH = 9—10), um festzustellen, wieviel Lauge man braucht, um das Wasser alkalisch zu machen. Eine neue Probe Seewasser wird dann im Destillationskolben mit der gleichen Menge Lauge versetzt.

Bevor man mit den eigentlichen Bestimmungen beginnt, wird eine Serie Blindbestimmungen ausgeführt. Die Vorlage (4) wird mit 1 c.cm. n/100 HBr gefüllt und so in den Halter (5) gestellt, dass das

[1]) Bewährt hat sich der Destillierapparat Gi 275 v von Schott u. Gen., Jena.

Ende des Rohres (3) gerade in die Flüssigkeit eintaucht, wenn das Vacuum eingeschaltet ist. Dann werden 200 c.cm. ammoniakfreies Wasser mit 1 Tropfen der $^1/_4$ n NaOH in den Destillationskolben (1) gefüllt, dieser angesetzt, evacuiert und die Brenner (12 *a* und 12 *b*) angezündet. Der Brenner 12 *a* wird so reguliert, dass etwa 1 c.cm. pro Minute destilliert. Der Brenner 12 *b* verhindert eine Kondensation in (2). Je mehr sich in der Vorlage (4) sammelt, desto tiefer wird sie gestellt, sodass das Rohr (3) nicht zu tief eintaucht. Bei Beendigung der Destillation muss es sich oberhalb der Flüssigkeit befinden. Nachdem etwa 5 c.cm. übergegangen sind, werden die Brenner gelöscht, durch den Hahn (6) der Apparat von der Pumpe abgeschaltet und durch Hahn (11) Luft eingelassen. Schliesslich wird die Vorlage (4) herausgenommen und sofort verschlossen.

Titration.

Prinzip: Das Ammoniak wird mit einem Überschuss von NaOBr in alkalischer Lösung oxydiert und der Überschuss in saurer Lösung mit Naphthylrot zurücktitriert. Das Naphthylrot wird solange entfärbt, als noch Natriumhypobromit zugegen ist.

Reagenzien:

Natriumhypobromit: 2.5 gm. NaOH und 1.25 c.cm. Brom werden in Wasser zu 500 c.cm. gelöst (Stammlösung 0.1 normal). Diese Lösung hält sich bei Aufbewahrung an einem kühlen Ort unbegrenzt.

5 c.cm. der Stammlösung werden auf 500 c.cm. verdünnt (Gebrauchslösung 0.001 normal). Zu dieser Lösung werden 5 c.cm. einer 2 n Na_2CO_3-Lösung gefügt, damit sie genügend alkalisch ist, um beim Vermischen mit der 0.01 n HBr noch ein pH von 8.5—9 zu besitzen. Die Gebrauchslösung bleibt nicht konstant, kann aber einige Wochen verwendet werden. Sie wird im Dunkeln aufbewahrt.

Bromwasserstoffsäure: 30 c.cm. einer 25 %igen Säure werden auf 200 c.cm. mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt.

Naphthylrot: 30 c.cm. Eisessig, 3.75 c.cm. 89 %ige Phosphorsäure, 1.9 c.cm. 25 %ige Bromwasserstoffsäure und 10.5 c.cm. einer frisch bereiteten 0.1 % Lösung von Naphthylrot in Wasser werden in der angegebenen Reihenfolge zu 500 c.cm. mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Zuweilen bildet sich ein brauner Niederschlag, der die Titration stört. Es wird daher die für jeden Tag notwendige Menge vorher filtriert.

Ammoniumsulfat: 0.4716 gm. $(NH_4)_2SO_4$ werden zu 1000 c.cm. gelöst (Stammlösung). Für die Gebrauchslösung wird 1 c.cm. zu 100 c.cm. mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt, sie enthält dann 1 γ NH_3-N/c.cm.

Die Hypobromitlösung wird am besten mit Hilfe einer Ganzglas-Spritze abgemessen, die in die der Vorratsflasche eingeschliffen ist (13). Die Spritze wird so eingestellt, dass ihr Inhalt 1.8—2.0 c.cm. Naphthylrot entspricht.

Die Bromwasserstoffsäure wird in einer kleinen Pipettenflasche aufbewahrt. Die Pipette soll etwa 0.2 c.cm. abgeben.

Die Titration wird mit einer Mikrobürette v 2 c.cm. ausgeführt, die in 200 Teile geteilt ist. der eigentlichen Bestimmung werden 2—4 Bl titrationen und 2—4 Titrationen bekannter Am niakmengen ausgeführt. Für gute Übereinstimmu ist eine gleichmässige Raumtemperatur wichtig.

Blindtitration: In ein Titrationsfläschchen werd 1 c.cm. 0.01 n HBr abgemessen und 5 c.cm. am niakfreies Wasser hinzugefügt, dann Hypobron zugegeben und leicht geschüttelt; nach etwa Minute ist die Reaktion beendet; während die Zeit kann man die Bürette mit Naphthylrot auffülle Um gleichmässige Ergebnisse zu erzielen, soll m die Zeiten möglichst gleichmässig halten. Zu d Probe wird nun 0.2 c.cm. der 4 %igen HBr gegeb umgeschüttelt und bis zu einer schwach rosa Far titriert. Ein Fläschchen mit einer Vergleichsfarbe empfehlenswert. Es darf nicht zu schnell titriert w den, die Titration soll mindestens eine Minute daue

Einstellung des Naphthylrots: 1 oder 2 c.cm. d Ammonsulfatlösung werden zu 1 c.cm. der 0.1 n H gegeben und mit ammoniakfreiem Wasser a 5—6 c.cm. gebracht und weiter wie bei der Bli bestimmung verfahren. Zur Prüfung der Destillati wird eine gleiche Menge Ammonsulfatlösung 20 c.cm. ammoniakfreiem Wasser gegeben und ab stilliert.

Sind weniger als 1 γ bei einer Bestimmung erwarten, so reduziert man die Hypobromitmeng auf 0.5 c.cm.

Rakestraw[1]) hat gute Erfahrungen mit dies Methode gemacht, möchte sie aber noch ni experimentell ungeübten Beobachtern empfehlen: müssen eine ganze Anzahl von Details sorgfäl beachtet werden, wenn gute Resultate erzielt werd sollen.

Rakestraw empfiehlt folgende Änderungen an d Apparatur bzw. der Arbeitsvorschrift:

1. Der Schliff zwischen Kochkolben (1) un Destillieraufsatz (2) wird besser umgekehrt ang ordnet, sodass der Schliffkonus am Kolben, d Schliffhülse am Aufsatz sitzt. Dadurch wird ver hindert, dass von dem Dichtungsfett etwas in de Destillierkolben fliesst.

2. Als Dichtungsmittel für die Schliffe ist ein gut Kohlenwasserstoff-Fett, wie es in der Hochvacuum technik verwendet wird, z. B. "Apiezon" (vo Vickers oder Leibold) dem alkalisch gemachte Glycerin vorzuziehen.

3. Der Schliff zwischen Destillieraufsatz (2) un Kühler (3) wird am besten ganz fortgelassen, dami jede Möglichkeit einer Verunreinigung des Destillat durch das Dichtungsfett vermieden wird.

4. Statt der Gasflammen können mit Vorteil d besser regulierbaren elektrischen Heizvorrichtunge verwendet werden.

5. Die Titration des Wassers zur Feststellung de Alkalibedarfs wird besser mit Thymophthalein a Indikator ausgeführt, damit ein pH von über 1 gesichert ist.

[1]) Briefliche Mitteilung.

Literaturverzeichnis.

I. Phosphat.

W. R. G., 1923. The Phosphate Content of fresh salt Waters in its Relationship to the Growth of Algal Plankton. Journ. Mar. Biol. Assoc., 13, 119— und folgende Arbeiten in Journ. Mar. Biol. Assoc.

Wilson, E., 1927. The Phosphorus and Arsenic pounds of Sea-Water. Journ. Mar. Biol. Assoc., 609.

o, T. and Klem, A., 1931. Hydrographical and mical Investigations in the Coastal Waters off Møre in the Romsdalsfjord. Hvalrådets Skr., Oslo, Nr. 1.

icz, S. W. and Krasnowa, V. S., 1933. Salt and perature Corrections for the Estimation of sphates in Sea Waters. Bull. State Oceanogr. Inst. SSR, 14, 33.

., 1929. Über die Bestimmungen von Stickstoff- bindungen und Phosphaten im Meerwasser. Cons. n. Internat. p. l'Explor. de la Mer. Rapp. et Proc.- b., 53, 36—52.

L. H. N., 1933. Chemical Constituents of Biological ortance in the English Channel, November 1930, anuary 1932. Part I. Phosphate, Silicate, Nitrate, ite, Ammonia. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, 677 28.

5. The Rate of Liberation of Phosphate in Sea- er by the Breakdown of Plankton Organisms. n. Mar. Biol. Assoc., 20, 197—200.

, G., 1920. Réaction de coloration extrêmement ible des phosphates et des arseniates. C. R. Acad. 171, 802—804.

, H. W., 1929. Methods of Estimating Phosphates Nitrates in Sea-water. Cons. Perm. Internat. p. plor. de la Mer. Rapp. et Proc.-Verb., 53, 68—74.

O. Gomez, 1933. Note on the Effect of Salts in Determination of Phosphate in Sea Water by igès' Method. Journ. du Conseil, 8, 326.

3. Preservation of Sea Water Samples with Fluoride Phosphate Estimation by Denigès' Method. Journ. Conseil, 8, 329.

K. Meereskundliche chemische Untersuchungen Hilfe des Zeiss'schen Pulfrich-Photometers. 5. Mitteilung. Ann. d. Hydrogr., 1931, S. 313. 3, S. 124. 1934, S. 65. 1935, S. 58. 1935, S. 195.

raw, N. and Lutz, F., 1933. Arsenic in Sea Water. . Bull., Woods Hole, Mass., 65, 397.

, H. R., 1935. The Cycle of Phosphorus in the stern Basin of the North Atlantic. Pap. in Phys. angr. and Meteor., Vol. III, Nr. 4, 1.

, J., 1934. Über die Bestimmung der Phosphor- re mittels der Phosphor-Molybdänblau-Methode deren Anwendung auf Pflanzenaschen. Ztschr. f. nzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Teil B. Bd. 192.

19.9. The Estimation of Phosphates and Nitro- ous Compounds in Sea Water. Reports of the ce edings of a Special Meeting held on June 4th 8 in Copenhagen and a Meeting held in Oslo in ober 1928. Cons. Perm. Internat. p. l'Explor. de la . Rapp. et Proc.-Verb., 53, 97.

e, Ch., 1935. Colorimetric Methods for the ermination of Phosphorus. Indust. and Engin. m. Anal. Ed., Vol. 7.

netric Investigation of the Ceruleomolybdate De- nination of Phosphate in Waters" aus Indust. Engin. Chem., Vol. VII, 1935.

II. Silikat.

Atkins, W. R. G., 1923. The Silica Content of some Natural Waters and of Culture Media. Journ. Mar. Biol. Assoc., 13, 151—159.

Brujewicz and Blinov, 1933. Estimation of Silica in Sea Water. Bull. State Oceanogr. Inst. of USSR, Nr. 14.

Cooper, L. H. N., 1933. Chemical Constituents of Biological Importance in the English Channel, November 1930, to January 1932. Part I. Phosphate, Silicate, Nitrate, Nitrite, Ammonia. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, 677— 728.

Diénert et Wandenbulcke, 1923. Sur le dosage de la silice dans les eaux. C. R. Acad. Sci., 176, 1478—1480.

Harman, 1927. Wässrige Lösungen von Natrium-Silikaten. VII. Journ. Phys. Chem., 31, 622.

King, E. J. and Lucas, C. C., 1928. The Use of Piric Acid as an Artificial Standard in the Colorimetric Estimation of Silica. Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 2395—97.

Robinson, R. and Kemmerer, G., 1930. Determination of Silica in Mineral Waters. Wisconsin Acad. Sci., 25, 117.

— and Spoor, H. J., 1936. Photometric Determination of Silicate in Sea Water. Indust. and Engin. Chem. Anal. Ed., Vol. 8, 455.

Steffens, W., 1930. Über die Bestimmung der Kieselsäure im Wasser. Chem. Ztg. 54, 996.

Strohecker, R., Vaubel, R. und Breitwieser, K., 1936. Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung auf Wasser und Mineralwasser. Z. analyt. Chemie, 103, 1—12.

Swank, H. W. and Mellon, M. G., 1934. Colorimetric Standard for Silica. Indust. and Engin. Chem. Anal. Ed., 6, 348.

Thompson, T. and Houlton, H., 1933. Determination of Silicon in Sea Water. Indust. and Engin. Chem. Anal. Ed., 5, 417.

Werescagin, G. J., 1932. Methoden der hydrochemischen Analyse in der limnologischen Praxis. Nr. 2. Arch. f. Hydrobiol., 23, 167.

Winkler, L., 1914. Über die Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern. Ztschr. f. ang. Chemie, 27, 511.

III. Nitrit.

Atkins, W. R. G., 1930. Seasonal Changes in the Nitrite Content of Sea-Water. Journ. Mar. Biol. Assoc., 16, 515—518.

Cooper, L. H. N., 1933. Chemical Constituents of Biological Importance in the English Channel, November 1930, to January 1932. Part I. Phosphate, Silicate, Nitrate, Nitrite, Ammonia. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, 677 —728.

Germuth, F. G., 1929. Dimethyl-α-naphthylamine for Determination of Nitrite-Ion. Indust. and Engin. Chem. Anal. Ed., 1, 28.

Kalle, K., 1937. Meereskundliche chemische Untersuchungen mit Hilfe des Zeiss'schen Pulfrich-Photometers. 6. Mitteilung. Die Bestimmung des Nitrits. Ann. d. Hydrogr.

Orr, A. P., 1926. The Nitrite Content of Sea Water. Journ. Mar. Biol. Assoc., 14, 55—61.

Rakestraw, N., 1936. The Occurrence and Significance of Nitrite in the Sea. Biol. Bulletin, Woods Hole, Mass., 71, 133.

IV. Nitrat.

Atkins, W. R. G., 1932. Nitrate in Sea-Water and its Estimation by means of Diphenylbenzidine. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, 167—192.

Braarud, T. and Klem, A., 1931. Hydrographical and Chemical Investigations in the Coastal Waters off Møre and in the Romsdalsfjord. Hvalrådets Skr., Oslo, Nr. 1.

Cooper, L. H. N., 1932. The Determination of Nitrate in the Sea by Reduced Strychnine. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, 161—166.

Denigès, G., 1911. Recherche rapide des nitrates et des nitrites dans les eaux à l'aide d'un nouveau réactif hydro-strychnique. Bull. Soc. Chim. (IV), Bd. 11, 544—546.

Harvey, H. W., 1926. Nitrate in the Sea. Journ. Mar. Biol. Assoc., 14, 71—88.

— 1928. Nitrate in the Sea. II. Journ. Biol. Assoc., 15, 183—190.

— 1929. Methods of Estimating Phosphates and Nitrates in Sea-water. Cons. Perm. Internat. p. l'Explor. de la Mer. Rapp. et Proc.-Verb., 53, 68—74.

Letts, E. A. and Rea, F. W., 1914. An extremely delicate Colorimetric Method for Detecting and Estimating Nitrates and Nitrites. Journ. Mar. Biol. Assoc., 105, 1157—1168.

Marqueyrol, M. et Muraour, H., 1914. Sur la réaction à la diphénylamine. Préparation de la diphénylbenzidine. Bull. Soc. Chim., 9, 186.

Riddel, W., 1936. The reduced Strychnine Method for Determining Nitrates in Sea Water. Journ. Biol. Board Canada, Vol. II, Nr. 1.

Smith, L., 1917. Studien über die Verwendbarkeit von Diphenylamin und Diphenylbenzidin zu kolorimetrischen Bestimmungen. Ztschr. anal. Chemie, 56, 28.

Sund, O., 1929. The Determination of Nitrates in Sea Water. Cons. Perm. Internat. p. l'Explor. de la Mer. Rapp. et Proc.-Verb., 53, 80.

V. Ammoniak.

Braarud, T. and Klem, A., 1931. Hydrographical and Chemical Investigations in the Coastal Waters off Møre and in the Romsdalsfjord. Hvalrådets Skr., Oslo, Nr. 1.

Buch, K., 1915. Bestimmungen des Ammoniakgeha[lt] im Wasser der Finnland umgebenden Meere. O[f] Finska Vet.-Soc. Förh., Bd. 57, Afd. A., Nr. Helsinki.

Cooper, L. H. N., 1933. Chemical Constituents of Biolog[ical] Importance in the English Channel, November 19[31] to January 1932. Part I. Phosphate, Silicate, Nitra[te] Nitrite, Ammonia. Journ. Mar. Biol. Assoc., 18, [1] —728.

Hagen, S. K., 1931. Über die titrimetrische Bestimm[ung] sehr kleiner Mengen von Ammoniak. Mit besonde[rer] Rücksicht auf Meer und Süsswasser. Ztschr. f. anal[yt.] Chem., Bd. 83, 164.

Krogh, A., 1934. A Method for the Determination [of] Ammonia in Water and Air. Biol. Bull. Woods H[ole] Mass., 67, Nr. 1

— 1935. Syringe-Pipettes. Indust. and Engin. Che[m.] Anal. Ed., 7, 130.

Robinson, R. J. and Wirth, H. E., 1934. Report on t[he] Free Ammonia, Albuminoid Nitrogen and Orga[nic] Nitrogen in the Waters of the Puget Sound Ar[ea] during the Summers of 1931 and 1932. Journ. [du] Conseil, 9, 15.

— Free Ammonia, Albuminoid Nitrogen and Orga[nic] Nitrogen in the Waters of the Pacific Ocean off t[he] Coasts of Washington and Vancouver Island. Jou[rn.] du Conseil, 9, 187.

Seiwell, H. R., 1931. Observations on the Ammo[nia] Content of Sea Water. Ecology, 12, 485—488.

Wattenberg, H., 1929. Eine einfache Methode z[ur] direkten Bestimmung von Ammoniak im Seewass[er] mit Nesslers Reagenz. Cons. Perm. Internat. [de] l'Explor. de la Mer. Rapp. et Proc.-Verb., 53, 9[3]

— 1931. Die Bestimmung von Phosphat, Nitrat, Nitr[it] Ammoniak und Silikat im Meerwasser. Ann. [d.] Hydrogr., 59, 95.

Wirth, H. E. und Robinson, R. J., 1933. Photometr[ic] Investigation of Nessler Reaction and Witting Meth[od] for Determination of Ammonia in Sea Water. Indus[t.] and Engin. Chem. Anal. Ed., 5, 293.

Witting, R., 1914. Zur Methodik der Bestimmung vo[n] geringen Ammoniakmengen mit besonderer Berück[-] sichtigung der Meerwasseranalysen. Oefv. Finsk[a] Vet.-Soc. Förh., Bd. 56, Afd. A., Nr. 15, Helsinki.

Summary.

The present critical rewiev of the most important methods for the determination of nutrient salts in sea water is incidental to work by the Committee elected during the annual meeting of the International Council for the Exploration of the Sea in 1935 in Copenhagen and consisting of Messrs. Prof. K. Buch (Åbo), Dr. Cooper (Plymouth), Dr. Kalle (Hamburg) and Dr. Wattenberg (Kiel) (Chairman). The American colleagues: Prof. Rakestraw (Woods Hole) and Prof. Thompson (Seattle) have kindly supplied valuable contributions.

In respect of phosphate, silicate, and nitrite standard methods could be accepted unrestrictedly for pure (oceanic)water. Several suggestions stating de[tails] in respect of the reaction in question seeme[d] worth knowing by research workers who might b[e] inspired to further co-operation in the establishmen[t] and enlargement of the range of application.

In respect of nitrate and ammonia no standard methods could be laid down. From the review of the different procedures now in use, the investigators may be able to judge, what methods is most useful for their particular purpose.

This paper should thus call forth further systematic investigations, in order that existing confusions and difficulties might be eliminated.

2.

Die kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkoncentration im Seewasser.

Von

Kurt Buch.

---

bemerkung: Auf der Tagung der "Inter-alen Meeresforschung" im Jahre 1935 wurde ommission, bestehend aus den Herren K. Buch, N. Cooper, K. Kalle und H. Wattenberg, etzt, welche einen Bericht über den gegen-en Stand der Methodik zur Bestimmung der ie Planktonproduktion wichtigen chemischen schaften des Seewassers ausarbeiten sollte. Auf luss der Kommission wurde die Frage der imung des pH abgetrennt und die Abfassung Sonderberichts darüber dem Verfasser über-.

äss einem Vorschlag, der 1936 der Tagung der ationalen Meeresforschung in Kopenhagen von Spezialausschuss vorgelegt wurde, sollen alle den zur Bestimmung der Wasserstoffzahl pH ie Methode mit der Wasserstoffelektrode als ard bezogen werden unter Anwendung der ntionellen Konstanten von S. P. L. Sörensen er Berechnung von pH aus der gemessenen omotorischen Kraft.

gebräuchlichen Methoden können in zwei en eingeteilt werden: (1) elektrometrische und ndikatormethoden. Die ersteren liefern zuver-re Resultate, sind aber für die praktische suchung von Meerwasser nicht geeignet, weshalb f weiteres nur die Indikatorverfahren in Frage en können. Diese können wieder in zwei en eingeteilt werden: (1) Verfahren mit Puffer-gen und (2) Verfahren ohne Pufferlösungen.

Verfahren mit Pufferlösungen.

Prinzip derselben besteht bekanntlich darin, man die Farbe (Lichtabsorption) der mit einem ndikator versetzten Wasserprobe vergleicht ner Serie Testlösungen von bekanntem pH, die lls mit Indikator versetzt sind; das zu unter-nde Wasser erhält dann den pH-Wert derjenigen robe, deren Farbe mit der Farbe des Wassers nstimmt. Die für Meerwasser gebräuchlichste rie ist die Borax-Borsäure-Serie von Palitzsch. werden Clark und Lubs standard Borat uffer benutzt.

Messungsanordnungen und Vorsichtsmassregeln.

Das älteste Verfahren mit Testlösungen in Probierröhrchen kann nicht höheren Ansprüchen an Genauigkeit als etwa 0·05 pH-Einheiten genügen. Geschieht aber der Farbenvergleich in Röhrchen zwischen planparallelen Glasscheiben, kann die Genauigkeit auch ohne besondere koloriskopische oder andere apparative Anordnungen bis auf etwa 0·02 gesteigert werden. Die Testlösungen werden dann am zweckmässigsten in pH-Intervallen von 0·05 Einheiten hergestellt. Zu einer Genauigkeit von etwa 0·01 gelangt man mit Bikolorimeteranordnungen nach dem Prinzip von Gillespie, mit Doppelkeilkolorimeter, Stufenphotometer oder Spektrophotometer. Fernerhin kann der subjektive Farbenvergleich mit Hilfe einer photoelektrischen Kolorimeteranordnung durch eine Zeigerablesung ersetzt werden. Wie neuerdings ausgeführte, noch nicht veröffentlichte Versuche vom Verf. erwiesen haben, können damit noch Lichtabsorptionsunterschiede, welche 0·005 pH-Einheiten entsprechen, sicher erkannt werden. Erfahrungen über die praktische Anwendbarkeit des Gerätes für Massenbestimmungen stehen aber noch aus.

Alle erwähnten Instrumente, mit Ausnahme des Spektrophotometers, weisen gewisse Unvollkommenheiten auf, die sich besonders bei dem Verfahren ohne Pufferlösungen, wozu sie gewöhnlich benutzt werden (siehe weiter unten), geltend machen. Gebraucht man aber Puffergemische als Bezugs- bzw. Vergleichslösungen, ergeben auch diese Instrumente zuverlässige Resultate, wenn nur der Kohlensäurefehler ausgeschaltet werden kann (siehe unten).

Meistens verfährt man mit diesen Anordnungen derartig, dass die Extinktionen einer Serie Puffer-Indikatorgemische bestimmt werden, worauf eine Extinktions-pH-Kurve gezeichnet wird, welcher dann nach Bestimmung der Extinktion der mit Indikator versetzten Untersuchungslösung das entsprechende pH graphisch entnommen wird. Ist die Kurve einmal festgelegt, bedarf man bei der pH-Bestimmung selbst keiner weiteren Pufferlösungen, als zur zeitweiligen

Kontrolle der Haltbarkeit des Indikators erforderlich sind, d. h. zwei, höchstens drei. Die Resultate gewinnen aber an Zuverlässigkeit, wenn man die Untersuchungslösung ausserdem direkt mit einer oder besser zwei Pufferlösungen vergleicht, deren pH möglichst dem der Untersuchungslösung entspricht und, bei Anwendung von zwei Pufferlösungen, auf je einer Seite liegt. Mit dem Doppelkeilkolorimeter erhält man z. B. genauere Resultate, wenn man in die beiden Keilgefässe Pufferlösungen tut, die das pH-Gebiet der zu messenden Wasserproben gerade begrenzen, anstatt, wie es gewöhnlich geschieht, Säure- und Alkalilösungen zu benutzen. Natürlich müssen die Messgeräte vorerst mit einer Testserie geaicht werden, weil die Umwandlungskurve bekanntlich nicht geradlinig verläuft. Bei photoelektrischer Kolorimetrierung ist unbedingt erforderlich, bei jeder pH-Messung gleichzeitig mit der Messung des Untersuchungswassers auch eine Ablesung von Pufferlösungen anzustellen.

Haltbarkeit des Indikators. Kresolrot hat sich als pH-Indikator hauptsächlich deswegen eingebürgert, weil es haltbarer ist als die früher benutzten Indikatoren, z. B. Phenolphthalein und Naphtholphthalein, und so für die Herstellung von Dauertestlösungen geeignet ist.

Indessen hat die Erfahrung gezeigt, dass man sich nicht unbedingt auf die Haltbarkeit dieser Lösungen verlassen kann. Es ist, wie schon erwähnt, am sichersten, z. B. auf einer längeren Expedition, die Farbbeständigkeit zeitweilig, wenigstens ein bis zweimal wöchentlich zu prüfen. Nach zwei Wochen fangen die Lösungen an zu verblassen, saure Indikatorlösungen früher als alkalische. Sie sind im Dunkeln aufzubewahren. Der weitere Gebrauch ist nur dann statthaft, wenn Puffer und Untersuchungslösung stets mit demselben Indikator untersucht werden.

Kohlensäurefehler. Allen genannten Instrumenten haftet der Fehler an, dass die Küvetten, in denen die Flüssigkeiten aufgenommen werden, entweder offen sind, oder, wenn geschlossen, doch offen gefüllt werden müssen, wodurch ein CO_2-Austausch mit der Atmosphäre nicht vermieden werden kann.

Mehrere Forscher geben zwar an, dass ihrer Erfahrung gemäss das Meerwasser nicht so empfindlich für Kohlensäure ist, dass eine derartige Rücksicht vonnöten sei. Die Angabe gründet sich auf die Erfahrung, dass das Wasser während der Messung seine Indikatorfarbe öfters nicht merkbar ändert, woraus sie schliessen, dass auch das pH sich nicht ändere und folglich auch keine Kohlensäureaufnahme, bzw. Abgabe stattfände. Den tatsächlichen Sachverhalt können wir nun aus einigen neueren Untersuchungen klarlegen. Meistens ist die Entnahmetemperatur des Wassers niedriger als die Temperatur des Raumes, in dem die Messung stattfindet. Die Temperatur des Wassers steigt also während der Messung. Aus der Untersuchung über das Kohlensäuregleichgewicht im Meerwasser von Buch, Harvey, Wattenberg, Gripenberg, kann nun die pH-Änderung des Wassers mit der Temperatur bei Konstanz des totalen Kohlensäuregehal[tes] berechnet werden (Vgl. Tabelle 4). Sie beträgt [im] Ozeanwasser im Mittel 0·011 pH-Einheiten pro G[rad]. Das Wasser wird mit steigender Temperatur a[lso] um diesen Betrag pro Grad saurer. Nahezu um [den] gleichen Betrag und im selben Sinne ändert sich [der] negative Logarithmus der Umwandlungskonsta[nte] des Indikators pK (nur bei Kresolrot), wie aus Un[ter]suchungen von Mitchell und Taylor sowie v[on] Mitchell und Rakestraw (10) hervorgeht. [Die] Indikatorfärbung ist vom Umwandlungsverhält[nis] der alkalischen und sauren Indikatorkompone[nten] $\frac{I}{HI}$ bedingt, ein Verhältnis, welches vom Mass[en]wirkungsgesetz gemäss der bekannten Gleichung

$$pH - Log\frac{I}{HI} = pK \quad \text{oder} \quad Log\frac{I}{HI} = pH - pK$$

geregelt wird. Ändern sich pK und pH im gleich[en] Sinne und um den gleichen Betrag, so bleibt also [die] Indikatorfärbung in Übereinstimmung mit d[en] erwähnten Erfahrungen unverändert. Vom Verf. [mit] Hilfe eines photoelektrischen Kolorimeters a[us]geführte Untersuchungen, bei denen Aufnahme bz[w.] Abgabe von Kohlensäure durch besondere Ma[ss]nahmen ausgeschlossen war, haben ergeben, da[ss] sich die Indikatorfärbung, wenn Kresolrot angewan[dt] wird, bei Erwärmung von 0° bis 20° nicht me[r] ändert, als einer scheinbaren pH-Verminderung v[on] 0·02 Einheiten entspricht, von 20° bis 30° ist d[ie] Änderung ebenso gross, pro 1° also relativ etw[as] grösser. Diese geringen Änderungen dürften, da [es] sich bei der praktischen pH-Messung in der Regel [um] kleinere Temperaturvariationen handelt, dem Au[ge] entgehen. Gibt weiterhin das Wasser während [der] Erwärmung Kohlensäure ab, so kann auch die[se] Änderung durch entsprechende Vergrösserung v[on] pH kompensiert und sogar um weitere etwa 0·[01] pH-Einheiten ohne Wahrnehmung überkompensie[rt] werden.

Ohne weiteres ist also ersichtlich, dass Temperatu[r]konstanz der Indikatorfärbung keineswegs mit Tem[pe]raturkonstanz von pH gleichbedeutend ist. Au[ch] serdem können aber die Angaben über die "Unve[r]änderlichkeit von pH mit der Temperatur" sich n[ur] auf solches Wasser bezogen haben, welches sich [in] Bezug auf dessen Kohlensäuregehalt mit der Atm[o]sphäre in Gleichgewicht befunden hat oder etwa übersättigt gewesen ist. Denn die Abgabe von Kohle[n]säure aus dem Wasser an die Atmosphäre geht einige[r]massen langsam vor sich. Dagegen nimmt ein a[n] Kohlensäure untersättigtes Wasser sehr schne[ll] Kohlensäure auf. Eine davon bedingte pH-Erniedr[i]gung dürfte dem Auge nicht entgehen können (we[nn] nicht gleichzeitig eine kompensierende Temperatu[r]abnahme stattfindet). Aus den Darlegungen ge[ht] hervor, dass es trotz der öfters beobachteten Unve[r]änderlichkeit der Indikatorfärbung für zuverlässig[e] pH-Bestimmungen unerlässlich ist, die Messungen [in] einem vollständig geschlossenen Kolorimete[r]

orzunehmen, mit welchem die Einführung des
s und des Indikators sowie die optische Beob-
g unter vollständigem Ausschluss der äusseren
schehen kann. Diese Forderung ist im Kolori-
hr von Buch (6) erfüllt, welches mit kleineren
rungen allen angegebenen Messgeräten ange-
erden kann. Die Firma Schott u. Gen., Jena,
las Rohr mit angeschmolzenen planparallelen
eiben aus Jenaer Geräteglas.

korrektur. Bei direkten Farbvergleichen
ferlösungen oder bei Anwendung von optischen
ten, die mit Pufferlösungen geaicht sind, ist
ne Salzkorrektur anzubringen. Für Kresolrot
Mitchell, Buch und Rakestraw durch
hende elektrometrische und kolorimetrische
timmungen in Meerwasserproben verschiedener
alte die Salzkorrekturen gegen Borax-Bor-
ufer ermittelt. Die elektrometrischen Mes-
waren mit der Glaselektrode, die kolorime-
n mit dem erwähnten Kolorimeterrohr von
ausgeführt. Aus den Messresultaten wurde
er Methode der kleinsten Quadrate folgende
ng berechnet, deren Gültigkeit sich bis zu
alten von etwa 3 ‰ hinunter erstreckt.

$$\text{rektur} = 0{\cdot}373 - 0{\cdot}257 \sqrt[3]{S\,‰} + 0{\cdot}006\ S\,‰.$$

Hilfe dieser Gleichung wurde eine Salzkorrek-
lle (1 A) berechnet, die angibt, mit welchem
ein mit Borax-Borsäure-Puffern gemessenes
den in der Tabelle angegebenen Salzgehalten
igieren ist.

korrektur von Thymolblau. Eine spektro-
metrische Untersuchung des Salzfehlers von
lblau wurde von Buch und Gustafsson aus-
und zwar durch einen optischen Vergleich
zkorrekturwerten von Kresolrot nach Ramage
ller. Die neuen Salzfehlerbestimmungen für
ot von Mitchell, Buch und Rakestraw,
in Bezug auf niedrige Salzgehalte erheblich
hen, veranlassten eine Neuberechnung der
rrekturen von Thymolblau. Sie ergab eine fast
ndige Übereinstimmung mit Kresolrot, weshalb
ymolblau dieselben Werte als Salzkorrektur
ndt werden können wie für Kresolrot. Zu
en Erfahrung sind auch schon früher Bruje-
nd Skopintzew gelangt.

korrektur von Phenolrot. Die in der
1 B enthaltenen Salzkorrekturwerte sind der
von Buch (3) entnommen.

peraturkorrektur. Die Ergebnisse der pH-
gen werden auf drei verschiedene, voneinander
ngige Weisen durch Temperaturveränderun-
einflusst: (1) durch Veränderung von pH in
fferserie, (2) in dem Meerwasser und (3) durch
derung der Umwandlungskonstante des Indika-
welch letzterer Umstand sich sowohl in der
erie wie in der Wasserprobe geltend macht.
Temperaturfaktor darf nicht vernachlässigt
; die folgenden 3 Temperaturen sind stets zu beobachten. (1) Temperatur des Wassers *in situ*[1]) t_w, (2) Temperatur des Wassers bei der pH-Messung t'_w; (3) Temperatur des Puffers während der Messung t_b.

Die Korrektur wird am zweckmässigsten mit Hilfe der von Brujewicz und Skopintzew angegebenen Gleichung

$$pH_w = pH_b + \alpha\,(t_b - t'_w) - \gamma\,(t'_w - t_w)$$

ausgeführt. pH_b bedeutet das pH des Vergleichspuffers, mit dem das Wasser bei der beobachteten Temperatur des Puffers t_b farbidentisch ist. pH_b wird mit Hilfe der Tabelle von Brujewicz und Karpowa ermittelt, welche angibt, um wie viel pH-Einheiten die für 18° gültige Aufschrift auf der Testlösung korrigiert werden muss, um den richtigen pH-Wert der Testlösung pH_b bei der Temperatur t_b zu geben (Tabelle 2). α ist der Temperaturkoeffizient der Umwandlungungskonstante des Indikators. Für Kresolrot liegen Bestimmungen dieses Koeffizienten von Buch, Brujewicz und Skopintzew, Mitchell, Taylor und Rakestraw sowie Neubestimmungen von Buch vor. Die von letzterem durch photoelektrische Kolorimetrierung erhaltenen Werte erweisen, dass der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt, wodurch wenigstens teilweise die älteren Unstimmigkeiten erklärt werden. Mitchell und Mitarbeiter schlagen für nahe 20° gelegene Temperaturen den Wert $\alpha = 0{\cdot}01$ vor. Buch fand in guter Übereinstimmung für Ozeanwasser folgende Temperaturabhängigkeit

6°—15°	$\alpha = 0{\cdot}0104$
15°—20°	$\alpha = 0{\cdot}0100$
20°—25°	$\alpha = 0{\cdot}0088$
25°—30°	$\alpha = 0{\cdot}0080$
30°—35°	$\alpha = 0{\cdot}0065$
35°—40°	$\alpha = 0{\cdot}0050$

Brujewicz und Skopintzew haben als Mittelwert 0·0086 vorgeschlagen, ein Wert, welcher mit denen von Buch zwischen 20° und 30° übereinstimmt. Es mag hervorgehoben werden, dass die photoelektrischen Kolorimetrierungen unter genau denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, wie sie bei der praktischen pH-Kolorimetrierung gewöhnlich vorhanden sind.

Für Phenolrot erhielten Brujewicz und Skopintzew: $\alpha = 0{\cdot}0085$—86, Mitchell und Rakestraw 0·007. Da letztere mit genaueren Hilfsmitteln gearbeitet haben, dürfte ihr Wert vorzuziehen sein. Für Thymolblau erhielten Brujewicz und Skopintzew $\alpha = 0{\cdot}0091$, Buch und Gustafsson 0·0073. Als Gebrauchswerte für α können die in der Tabelle 3 aufgenommenen Werte empfohlen werden.

[1]) Als "*in situ* Temperatur" kann auch jede beliebige Temperatur betrachtet werden, bei welcher man das pH der Wasserprobe zu kennen wünscht.

Zusammenfassung.

Aus obigen Darlegungen ergeben sich nun folgende Vorschriften für die Ausführung einer pH-Bestimmung mit Borax-Borsäure-Puffern und Farbenindikatoren (Kresolrot, Phenolrot oder Thymolblau).

(1) Die Wasserprobe ist in einem geschlossenen Gefäss aufzunehmen, bei welchem Einfüllung der Wasserprobe, des Indikators und die optische Beobachtung unter völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft geschieht.

(2) Temperatur des Puffers und des Wassers bei der Messung sowie die des Wassers *in situ* werden angezeichnet.

(3) Der optische Vergleich kann bewerkstelligt werden entweder in Kolorimeterröhren, in welchen die Durchsicht durch planparallele Glasplatten geschieht unter Anwendung einer passenden Kolorimeteranordnung, oder mit einem der oben erwähnten optischen Instrumente, mit solcher Modifikation, dass die Forderung unter (1) erfüllt ist. Betreffend näherer Angaben über die Verwendung der Instrumente sei auf die originalen Arbeiten verwiesen.

(4) Die Berechnung von pH geschieht nach folgender Gleichung:

$pH_w = pH_b + Korr.\ 1 + Korr.\ 2 + Korr.\ 3 + Korr.\ 4.$

pH_b = pH der Testlösung bei 18° (Aufschrift auf der Testlösung) mit welcher das Wasser farbidentisch ist.

Korr. 1 = Salzkorrektur; wird der Tabelle 1 entnommen oder für Kresolrot nach der Gleichung 1 berechnet.

Korr. 2 = Temperaturkorrektur der Testlösung; wird der Tabelle 2 entnommen. Die Korrektur ist oberhalb 18° negativ, unterhalb positiv.

$Korr.\ 3 = \alpha\ (t_b - t'_w)$.

α = Temperaturkoeffizient der Umwandlungskonstante des Indikators; wird der Tabelle 3 entnommen.

t_b = Temperatur der Testlösung während der Messung.

t'_w = Temperatur des Wassers während der Messung.

$Korr.\ 4 = \gamma\ (t'_w - t_w)$.

γ = Temperaturveränderung vom pH des Wassers pro 1 Grad; wird der Tabelle 4 entnommen; pH nimmt bei steigender Temperatur ab.

t_w = Temperatur des Wassers *in situ*.

Beispiel 1. Eine Wasserprobe von 35 ‰ Salzgehalt, deren Temperatur *in situ* t_w = 4° C. betrug, wurde mit Kresolrot versetzt und kolorimetriert. Die Probe erwies sich farbidentisch mit einer Testlösung mit der Aufschrift pH = 8·00 gültig für 18°. Die Temperatur der Testlösung t_b betrug während der Messung 14°, die des Wassers t'_w = 8°:

pH_b = 8·00.

Korr. 1 = — 0·26 (Tab. 1).

Korr. 2 = + 0·02 (Tab. 2).

Korr. 3 = 0·01 (14 — 8) = + 0·06 (Tab. 3).

Korr. 4 = 0·011 (8 — 4) = + 0·044 (Tab. 4).

pH_w = 8·00 — 0·26 + 0·02 + 0·06 + 0·04 = 7·86.

Beispiel 2. Kolorimetrierung mit Kresolrot. pH_b = 8·50, S = 20 ‰, t_b = 22°, t_w = 26°, t'_w = 24°.

pH_w = 8·50 — 0·20 — 0·03 — 0·0083 × 2 = 0·01 × 2 = 8·23.

(5) Wenn die Wasserprobe in geschlossenen Gefässe aufgenommen ist, kann, falls die Temperatur t sehr niedrig ist, empfohlen werden, die Prob wenigstens bis 10° zu erwärmen. Die Puffe temperatur sollte möglichst wenig von 18 abweichen.

Verfahren ohne Pufferlösungen.

Dieses stützt sich auf die Theorie von Ostwald dass die Farbenindikatoren schwache Säuren od Basen sind, bei denen das Ion und die undissoziiert Molekelart verschiedene Farbe besitzen. Die Farben veränderung mit pH kommt durch die Umwandlun der einen Komponente in die andere dem Massen wirkungsgesetz gemäss zustande. Dabei wird ange nommen, dass sich die Farbe des teilweise umgewandelten Indikators in der Untersuchungsflüssigkeit in einfacher Weise aus den Farben der beiden Komponenten zusammensetzt. Stellt man sich als Lösungen der letzteren durch Auflösung des Indikators in reine Säure- und reine Alkalilösung her, so soll die Farbe des Lichtes, welches durch zwei hintereinander geschaltete Schichten dieser Komponenten geht, identisch sein mit der Farbe desjenigen Lichtes, welches durch die Untersuchungslösung geht, wenn bei gleicher totaler Schichtdicke und totaler Indikatorkonzentration die relativen Schichtdicken der bzw. Komponenten so eingestellt sind, dass ihr Verhältnis gleich dem Umwandlungsverhältnis $\frac{I}{HI}$ des Indikators in der Untersuchungslösung ist, in welcher ja beide Komponenten in einem Gefäss beisammen sind. Das am Messinstrumente (Doppel Keilkolorimeter oder Bikolorimeter) abgelesene Schichtdickenverhältnis ergibt dann direkt das gesuchte Umwandlungsverhältnis, und pH wird aus diesem mit Hilfe der Gleichung

$$pH = pK + \text{Log}\,\frac{I}{HI}$$

berechnet. pK ist der negative Logarithmus der Umwandlungskonstante des Indikators, I die Konzentration der alkalischen, HI die der sauren Indikatorkomponente.

Die Methode setzt voraus, dass der pK-Wert des Indikators und zwar derjenige, den der Indikator im Untersuchungswasser und bei der Untersuchungs-

ratur besitzt, bekannt ist. Die Anwendung der einen Angaben aus der Literatur oder von den schen Fabriken können zu den grössten Fehlern geben, denn erstens geben verschiedene Hanäparate infolge mangelnder Reinheit stark nkende pK-Werte, ja verschiedene aus der- Fabrik stammende Präparate können ver- en sein; zweitens bezieht sich die pK-Angabe auf ein meistens nicht angegebenes Puffer- h, eine Angabe, welche auch nicht direkt nbar ist. Die Bestimmung vom pK des eigenen torpräparates ist also unerlässlich. Die Bestimin Meerwasser ist zwar eine sehr umständliche , ist nunmehr aber auch nicht notwendig, dank wähnten genauen pK-Bestimmungen der Indika- Kresolrot und Phenolrot, in Meerwasserproben iedener Salzgehalte und Temperaturen, aust von Mitchell und Taylor sowie Mitchell Rakestraw (10). Infolge der erwähnten indivin Eigenschaften der verschiedenen Präparate n jedoch auch diese nicht direkt angewandt n, sondern es ist notwendig, den pK-Wert des n Präparates in Sörensens standard Phosphat in Clark und Lubs standard Borat-KCl- n zu bestimmen und diese Werte mit den echenden Werten zu vergleichen, welche die nten Autoren für ihre Präparate in denselben gemischen erhalten haben und die eventuelle enz als Korrektur einzuführen. Durch pKmmungen in Phosphat- und Palitzsch' Boraxure-Puffern hat Verf. ausserdem auch für ren Puffer einen auf die genannten Meerwasserngen direkt beziehbaren pK-Wert bestimmt, nämlich der Indikator in Borax-Borsäure- n einen 0·035 Einheiten höheren pK-Wert ist als in Phosphat. Die Methode besitzt gegender Methode mit Pufferlösungen den grossen il, dass sowohl die Salz- wie die Temperaturkturen fortfallen. Die einzige Korrektur, die ist, ist die genannte individuelle des Präparates. em System von Mitchell, Taylor und Rake- wird ja der für den gegebenen Salzgehalt und esstemperatur gültige pK-Wert direkt entnom- Ist aber die Messtemperatur t'_w nicht identisch er Temperatur t_w z. B. der *in situ*, bei welcher das pH des Wassers zu kennen wünscht, so ist lich die pH-Änderung des Wassers $\gamma\ (t'_w - t_w)$ zufügen.

ssgeräte. Die oben erwähnten Messgeräte, hen mit geschlossenen Küvetten, können ange- t werden. Aber ein Übelstand bei allen den rungen, die nicht mit monochromatischem fast monochromatischem Licht arbeiten, ist der, die erwähnte Bedingung für die Anwendung der ode ohne Pufferlösungen, dass nämlich die absorption des teilweise umgewandelten Indikaich einfach als Summand aus den Absorptionen lkalischen und der sauren Komponente ergibt, genau erfüllt ist. Manche Indikatoren sind für Bikolorimeter überhaupt nicht brauchbar, z. B. e, bei denen die Farben der beiden Komponenten mehr oder weniger komplementär sind. Bei Hintereinanderschaltung der Komponenten kann dann bei gleich starker Färbung das durchgehende Licht fast farblos erscheinen, was aber mit dem teilweise umgewandelten Indikator keineswegs der Fall zu sein braucht. Die hier empfohlenen Indikatoren können indessen angewendet werden. Jedoch weist Kresolrot im Bikolorimeter nicht vollständig Farbgleichheit der Untersuchungs- und der Vergleichslösungen auf. Immerhin kann man nach einiger Übung mit einer Einstellungsgenauigkeit von etwa 0·01 pH-Einheiten rechnen. Das Stufenphotometer kann nach Erfahrung des Verf. nur bei Anwendung einer monochromatischen Lichtquelle empfohlen werden, z. B. einer Quecksilber-Cadmium Lampe, die gerade in der Nähe von 570 $m\mu$, dem Absorptionsmaximum von Kresolrot, eine Spektrallinie besitzt. Die übrigen Linien können mit Filtern abgeschirmt werden. Dieselbe Lichtquelle ist natürlich auch geeignet für die übrigen Kolorimeteranordnungen, sofern sie sich anbringen lassen. Die Zerbrechlichkeit der Lampe ist natürlich für Messungen an Bord ein schwerer Übelstand.

Mehrfach ist die Frage diskutiert worden, welchen Verfahren der Vorzug zu geben ist, denen mit oder denen ohne Pufferlösungen. Die Beantwortung der Frage hängt von der Bewertung der Zuverlässigkeit der Konstanten ab, nämlich der Salz- und Temperaturkorrekturzahlen einerseits und der pK-Werte von Mitchell und Taylor und Rakestraw andererseits, sowie auch von den angewandten Instrumenten. Die neueren Bestimmungen der Korrekturgrössen und Konstanten sind alle von gleicher Genauigkeitsordnung. Die grössere Anzahl Konstanten beim Pufferverfahren ist für das letzere nachteilig. Andererseits ist ihr Einfluss um so geringfügiger, je mehr sich die Messtemperatur 18° nähert, und eine Temperaturveränderung des Untersuchungswassers kann bei vollständig geschlossenen Küvetten unbedenklich vorgenommen werden. Beim Verfahren ohne Puffer kommt man meistens auch nicht ohne die Korrektur $\gamma\ (t'_w - t_w)$ aus. Ausserdem ist der Temperaturkoeffizient von Mitchell und Taylor und Rakestraw nur zwischen 20° und 30° bestimmt. Unbedenklich kann aber der von Buch für 6°—20° gefundene gebraucht werden. Schliesslich kommt bei diesen Verfahren noch die Unsicherheit in der Bestimmung des pK-Wertes des eigenen Indikatorpräparats hinzu. Das erstere Verfahren stützt sich somit auf vier, das letztere auf drei mit einer gewissen Unsicherheitsbreite versehenen Konstanten. Sie sind in dieser Hinsicht also doch ziemlich gleichwertig. Was die instrumentalen Anordnungen betrifft, so würde Verf. für diejenigen Instrumente, welche für beide Verfahren anwendbar sind, unbedingt dem Pufferverfahren den Vorzug geben, bei solchen Anordnungen, die nicht mit monochromatischem oder nahezu monochromatischem Licht arbeiten. Die photoelektrische Zelle registriert bei allen Instrumenten die kleinsten Lichtdifferenzen, sie ist mit weissem Licht, aber nur mit Pufferlösungen zu gebrauchen und ist jedenfalls das empfindlichste, wenn auch bis auf

Tabelle 2.

Die Veränderung von pH in Palitzsch' Borax-Borsäure-Puffern bei verschiedenen Temperaturen, bestimmt durch Vergleich mit den pH-Werten in den Puffern bei 18°. Nach S. W. Brujewicz und N. P. Karpova (zur Berechnung von pH_b).

pH 18° / t °C.	7·7	7·8	7·9	8·0	8·1	8·2	8·3	8·4	8·5	8·6	8·7	8·8	8·9	9·0
0.....	0·04	0·05	0·06	0·07	0·08	0·10	0·11	0·13	0·15	0·16	0·18	0·19	0·21	0·22
2.....	0·04	0·04	0·05	0·06	0·08	0·09	0·10	0·11	0·13	0·14	0·15	0·17	0·18	0·19
4.....	0·03	0·04	0·05	0·06	0·07	0·08	0·09	0·10	0·11	0·12	0·13	0·14	0·15	0·16
6.....	0·03	0·03	0·04	0·05	0·06	0·07	0·07	0·08	0·09	0·10	0·11	0·12	0·13	0·14
8.....	0·03	0·03	0·03	0·04	0·05	0·06	0·06	0·07	0·08	0·08	0·09	0·10	0·10	0·11
10.....	0·02	0·02	0·03	0·03	0·04	0·04	0·05	0·05	0·06	0·06	0·07	0·07	0·08	0·09
12.....	0·02	0·02	0·02	0·02	0·03	0·03	0·04	0·04	0·04	0·05	0·05	0·05	0·06	0·06
14.....	0·01	0·01	0·01	0·02	0·02	0·02	0·02	0·03	0·03	0·03	0·03	0·03	0·04	0·04
16.....	0·01	0·01	0·01	0·01	0·01	0·01	0·01	0·01	0·01	0·02	0·02	0·02	0·02	0·02
18.....	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
20.....	—0·01	—0·01	—0·01	—0·01	—0·01	—0·01	—0·02	—0·02	—0·01	—0·02	—0·02	—0·02	—0·02	—0·02
22.....	—0·01	—0·01	—0·02	—0·02	—0·02	—0·02	—0·03	—0·02	—0·03	—0·03	—0·03	—0·03	—0·03	—0·03
24.....	—0·02	—0·02	—0·03	—0·03	—0·03	—0·03	—0·03	—0·04	—0·04	—0·04	—0·04	—0·05	—0·05	—0·05
26.....	—0·03	—0·03	—0·03	—0·04	—0·04	—0·04	—0·05	—0·05	—0·05	—0·05	—0·06	—0·06	—0·06	—0·07
28.....	—0·03	—0·04	—0·04	—0·04	—0·05	—0·05	—0·06	—0·06	—0·06	—0·06	—0·07	—0·07	—0·08	—0·08
30.....	—0·04	—0·05	—0·05	—0·05	—0·06	—0·06	—0·07	—0·07	—0·07	—0·08	—0·08	—0·08	—0·09	—0·09
E_0—18.	—0·0025	—0·0026	—0·0032	—0·0039	—0·0047	—0·0055	—0·0064	—0·0072	—0·0081	—0·0089	—0·0098	—0·0106	—0·0115	—0·0124
E_0—25.	—0·0026	—0·0029	—0·0035	—0·0041	—0·0048	—0·0055	—0·0069	—0·0069	—0·0076	—0·0083	—0·0090	—0·0097	—0·0105	—0·0112

weiteres noch nicht das schnellste Gerät. Die Han lichkeit z. B. für Serienmessungen an Bord ist no nicht geprüft.

Meine eigenen, hier mitgeteilten neueren expe mentellen Erfahrungen, deren nähere Erörteru anderen Ortes stattfinden wird, sind teils währe eines Aufenthaltes im Ozeanographischen Instit in Woods Hole Mass. U. S. A., während des Somme 1935, teils im chemischen Institut der Akademie Åbo, Finnland, erbracht.

Literatur, welche sich auf die pH-Methodi bezieht.

1. Brujewicz, S. W. und Skopintzew, B. A.: Temp rature and Salt Corrections in the Determinati of pH in Sea Water. Bull. State Oceanogr. Ins of USSR, No. 14. 1933.
2. Brujewicz, S. W. und Karpova, N. P.: Abhängigke des pH von der Temperatur in Pufferlösunge Biochem. Zeitschr. 251. Berlin, 1932.
3. Buch, Kurt: Die pH-Bestimmung des Meerwasser Havsforskningsinstitutets Skrift No. 53. 1928.
4. — Über den Einfluss der Temperatur auf die pH Bestimmung des Meerwassers. Havsforskning institutets Skrift No. 61. 1929.
5. — On the Determination of pH in Seawater a different Temperatures. Journ. du Conseil. IV No. 3. 1929.
6. — Nytt kolorimeterrör för pH-bestämning. Finsk Kemistsamfundets Meddel. No. 3. Finland, He singfors, 1934.
7. Buch, Kurt und Gustafsson, Charley: Der Salz und Temperaturfehler von Thymolblau. Journ. d Conseil, Vol. IV, No. 2. 1934.
8. Buch, K., Harvey, H. W., Wattenberg, H. un Gripenberg, S.: Über das Kohlensäuresysten im Meerwasser. Cons. Perm. Internat. p. l'Explor de la Mer. Rapp. et Proc.-Verb., Vol. LXXIX 1932.
9. Mitchell, Philip H. and Taylor, Ivon R.: Th Dissociation Constant of Cresol Red in Sea Water. Journ. du Conseil, Vol. X, No. 2. 1935.
10. Mitchell, Philip H., Buch, Kurt und Rakestraw Norris W.: The Effect of Salinity and Tem perature upon the Dissociation of Cresol Red and Phenol Red in Sea Water. Journ. du Conseil Vol. XI, No. 2. 1936.
11. Palitzsch, S.: Om Anvendelsen af Boraks- og Bor syreopløsninger ved den kolorimetriske Maaling af Havvandets Brintionkoncentration. Medd. Carlsberg Lab., Bd. 11, H. 5. 1916.
12. Ramage, W. D. and Miller, R. C.: The Salt Error of Cresol Red. Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XLVII, p. 1230. 1925.

Tabelle 1.

Salzkorrekturen für Kresolrot und Thymolblau zur Anwendung bei kolorimetrischen Vergleichen mit Palitzsch' Borax-Borsäure-Puffern.

.....	3·0	4·0	5·0	6·0	8·0	10·0	12·0	14·0	16·0	18·0
.....	+0·20	—0·01	—0·02	—0·06	—0·09	—0·12	—0·14	—0·16	—0·18	—0·19
.....	20·0	22·0	24·0	26·0	28·0	30·0	32·0	34·0	36·0	38·0
.....	—0·20	—0·215	—0·22	—0·23	—0·24	—0·245	—0·25	—0·26	—0·26	—0·26

B. Salzkorrekturen für Phenolrot mit Palitzsch' Borax-Borsäure-Puffern.

.....	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	
.....	+0·14	+0·01	—0·04	—0·07	—0·10	—0·12	—0·15	—0·16	—0·18	—0·19	—0·22	
.....	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	35
.....	—0·24	—0·25	—0·26	—0·27	—0·27	—0·28	—0·28	—0·29	—0·30	—0·30	—0·31	—0·31

Tabelle 3.

rte des Temperaturkoeffizienten α der Indikatoren Kresolrot, Phenolrot und Thymolblau.

Die Werte geben die pK-Änderung pro 1 Grad Temperaturveränderung an.
pK nimmt mit steigender Temperatur ab.

Kresolrot

α = 0·01 M. u. T., M. u R.[1])
α = 0·01, t = 6°—20°
α = 0·0083, t = 20°—30°
} Buch

Phenolrot

α = 0·007 M. u. R.

Thymolblau

α = 0·008 Mittel von Br. u. Sk. und B.

Da M. T. und R. ihre optischen Messungen nach dem Verfahren ohne Pufferlösungen ausführten, ist deren Wert ist für Messungen dieser Art zu empfehlen, wogegen die Werte von Buch aus entsprechenden Gründen für kolorische Messungen vorgeschlagen werden. Im übrigen sind die Unterschiede klein und in den meisten Fällen los.

Tabelle 4.

e des Temperaturkofficienten γ, die angeben, um welchen Betrag das pH einer Meerwasserprobe von benem Chlorgehalt, pH und Temperatur pro 1 Grad Temperaturzunahme abnimmt, oder umgekehrt.[1])

	Cl = 15 ‰			Cl = 19·5 ‰			Cl = 21 ‰		
	0°—20°	10°—20°	20°—30°	0°—20°	10°—20°	20°—30°	0°—20°	10°—20°	20°—30°
.....	0·0088	0·0087	0·0076	0·0089	0·0087	0·0081	0·0092	0·0089	0·0079
.....	95	96	83	95	95	91	97	98	88
.....	103	105	90	104	104	98	106	108	93
.....	110	112	94	110	109	102	112	114	96
.....	115	117	96	114	112	103	116	116	98
.....	118	118	98	116	114	104	118	119	100

Eine vollständige, auch niedrige Salzgehalte umfassende Tabelle wird an anderem Orte mitgeteilt.